ÜBER DIFFUSIONSVORGÄNGE IN KUNSTSTOFFEN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Schneider
aus Berlin

1961

Druck:

Ernst - Reuter - Gesellschaft
der Förderer und Freunde der Freien Universität e.V.

Dissertations - Druckstelle

Berlin-Dahlem, Garystr. 45. Tel.: 76 52 61, App. 668

ÜBER DIFFUSIONSVORGÄNGE IN KUNSTSTOFFEN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Schneider
aus Berlin

Referent : Prof. Dr. R. Riemschneider

Koreferent: Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juni 1961

Promotion:

19. Juli 1961

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. R i e m s c h n e i d e r

an der Freien Universität Berlin angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. R i e m s c h n e i d e r

an dieser Stelle für das der Arbeit jederzeit entgegengebrachte grosse Interesse sowie die Bereitstellung der notwendigen Mittel herzlich zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543918_0013

ÜBER DIFFUSIONSVORGÄNGE IN KUNSTSTOFFEN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung und Problemstellung 1

ALLGEMEINER TEIL

I. Zum Problem der Diffusionserscheinungen 4

II. Rechnerische Grundlagen der Diffusion 6

III. Ableitung der Diffusionsgleichung 8

IV. Zur Durchführung der Diffusionsmessungen 13

V. Zur Auswertung der Diffusionsmessungen 20

VI. Abhängigkeit zwischen Aufbau des Kunststoffes und Diffusionskoeffizienten 38

a.) Vergleich der Messergebnisse untereinander 38

b.) Allgemeine Regeln für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Aufbau des Kunststoffes 40

c.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der kristallinen Struktur des Kunststoffes 42

d.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von den Seitenketten der Makromoleküle 45

e.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Weichmachergehalt 49

f.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von hydrophilen Substituenten 51

g.) Zusammenfassung 52

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Herstellung der Indikatorlösungen 53

II. Bestimmung der Empfindlichkeit des Höppner-Indikators 54

III. Darstellung der Prüfsubstanz 55

IV. Herstellung von Kunststoffolien 55

V. Durchführung der Diffusionsmessungen 60

VI. Durchbruchszeiten der Kunststoff-Folien 61

VII. Bestimmung der Sättigungskonzentration c_o einiger Kunststoffe 75

VIII. Mathematischer Beweis der Richtigkeit von Gleichung 5 77

IX. Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den gemessenen Durchbruchszeiten 79

LITERATURVERZEICHNIS 83

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Über die Diffusion von Gasen und Dämpfen in Kunststoffen wurden schon von verschiedener Seite [1-27] umfassende Untersuchungen angestellt. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen befasste sich vor allem mit dem Mechanismus des Gas- bzw. Dampfdurchgangs durch solche Membranen. Hier herrschte lange Zeit die Ansicht, dass dieser Durchgang in den vorhandenen Mikroporen des Kunststoffes verläuft, wobei je nach dem herrschenden Druck- bzw. Konzentrationsverhältnissen der Vorgang als Fick'sche-Diffusion [16-19], Knudsen-Diffusion [24] oder in Art einer Poiseuelle-Strömung [20-23] anzusehen ist. Eine weitere Möglichkeit eines Stofftransports im an die Porenoberfläche adsorbierten Zustand ("Oberflächendiffusion") wurde vor allem von Vollmer[14] und Schaschek [15] untersucht. F.H. Müller [25] konnte jedoch mit Permeationsmessungen, die er mit Edelgasen bei verschiedenen Kunststoffen durchführte, beweisen, dass diese als praktisch porenfrei anzusehen sind und Zwischenräume in der Kunststoffstruktur nur durch die Wärmebewegungen der Moleküle zeitweilig auftreten. Da ausserdem noch eine weitgehende Druckunabhängigkeit [20,22,23] dieser Permeationsvorgänge festgestellt wurde, ist man in den letzten Jahren, und vor allem durch die Arbeiten von Barrer [1-3], zu der Anschauung gekommen, dass es sich hier um eine reine "Lösungsdiffusion" [1-3,16,20,24,26] handelt.

Im Falle des Flüssigkeitsdurchgangs durch solche Kunststoffmembranen wurde vor allem ihr Verhalten gegenüber Wasser [12,28-31] eingehender bearbeitet, da hiervon die Verwendbarkeit des betreffenden Stoffes in der Verpackungsindustrie, Kabelindustrie usw. abhängig ist.

Die zunehmende Bedeutung und der damit verbundene universellere Einsatz von Kunststoffen auf den verschiedensten Gebieten bringt es mit sich, dass jedoch auch das Diffusionsverhalten gegenüber den verschiedensten organischen Verbindungen interessiert.

Im Zusammenhang mit einigen Problemen, über die z.Z. am Lehrstuhl für Biochemie gearbeitet wird, ergab sich die Notwendigkeit, solche Diffusionsvorgänge in Kunststoffmembranen zu untersuchen, wobei vor allem das Verhalten von Stoffen, die als Insektizide Bedeutung besitzen, von Interesse ist [32-34].

In der vorliegenden Arbeit soll deshalb mit diesen Untersuchungen begonnen werden, wobei anstelle von Insektiziden, wie DDT, Phosphorsäureestern usw., die einen relativ komplizierten Aufbau besitzen, und zudem noch vielfach bei Zimmertemperatur infolge ihrer mittleren Molekulargewichte feste Körper darstellen, zur Vereinfachung mit einer flüssigen und möglichst unkompliziert gebauten organischen Verbindung mit einem Molgewicht < 160 gearbeitet werden soll. Für spätere vergleichende Untersuchungen wäre es ausserdem wünschenswert, wenn die benutzte organische Verbindung genau wie die meisten Insektizide nicht wasserlöslich, sondern lipoidlöslich wäre.

Für derartige Diffusionsuntersuchungen bieten sich in der Literatur eine Reihe von Verfahren an, wobei die präzisesten auf der Ablenkung bzw. Totalreflektion eines Lichtstrahls beruhen. Es sei vor allem an die Methoden von Fürth [35-38], Lamm [39] und Wiener [40] erinnert.

Leider ist es jedoch so, dass die angeführten Methoden mit einem grossen apparativen Aufwand verbunden sind und ausserdem mit einer Anordnung nicht gleichzeitig mehrere Messungen möglich sind. In vorliegender Arbeit soll aber eine möglichst grosse Anzahl der verschiedensten Kunststoffe untersucht werden.

Wählt man eine Messanordnung, die es erlaubt, auf der Oberfläche einer Kunststoffmembran von bekannter Stärke eine bestimmte Konzentration des diffundierenden Stoffes aufrechtzuerhalten, und die es ausserdem ermöglicht, die ersten zur Unterseite der Membran gewanderten Stoffmengen zu erkennen, so hat man in der für diesen Durchbruch benötigten Zeit ein Maß für das Diffusionsverhalten des Kunststoffes.

Mit Hilfe der bekannten Insektizide lassen sich aber solche Modellversuche in einfacher Weise nicht durchführen, da sie nicht leicht und sicher nachweisbar sind, d.h. keine Indikatorwirkung besitzen. Solche Verbindungen müssen zweckmässig leicht ionisierbares Chlor oder andere leicht ionisierbare Gruppen enthalten, wo bei den Chlorverbindungen im Zusammenhang mit den in unserem Laboratorium laufenden Arbeiten über DDT-Analoge [41] besonderes Interesse zukommt.

Führt man mit der oben angegebenen Anordnung unter Verwendung einer sehr leicht hydrolysierbaren Chlorverbindung solche Messungen durch, so müsste der zur Unterseite der Membran diffundierte Stoff nach der Hydrolyse mit einem "Säure-Base-Indikator" leicht und sicher nachzuweisen sein.

Sollte es zutreffen, dass die eingangs erwähnte, von Barrer [1,2,3] für den Durchgang von Gasen bzw. von Dämpfen durch Kunststoffmembranen abgeleitete Funktion auch eine Beschreibung des Diffusionsverhaltens organischer Flüssigkeiten ermöglicht, so ergebe sich eine Möglichkeit, aus den durch Messungen erhaltenen Durchbruchszeiten eines Kunststoffes unter Berücksichtigung der jeweiligen Membranstärke den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Durch Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten soll ausserdem untersucht werden, ob Zusammenhänge zwischen dem Diffusionsverhalten und der Konstitution des Kunststoffes bzw. dem Aufbau des Kunststoffgemisches bestehen.

ALLGEMEINER TEIL

I. Zum Problem der Diffusionserscheinung

Stehen zwei verschiedene Gase oder zwei verschiedene miteinander mischbare Flüssigkeiten im unmittelbaren Kontakt, so tritt von der Berührungsstelle aus ein Ineinanderwandern der Gase bzw. Flüssigkeiten ein, welches erst dann beendet ist, wenn ein vollständig homogenes Gemisch der beiden Phasen entstanden ist.

Diesen Vorgang bezeichnet man als Diffusion, und er ist durch die Brown'-sche Molekularbewegung der Gas- bzw. Flüssigkeitsmolekeln bedingt.

Diffusionserscheinungen sind jedoch nicht nur zwischen Gas-Gas- bzw. Flüssig-Flüssig-Phase bekannt, sondern zwischen allen möglichen Kombinationen der drei Aggregatzustände. Als Beispiel für die Diffusion zwischen Gas- und Festkörper sei an die Durchlässigkeit von Palladium für Wasserstoff und im Fall Flüssigkeit und Festkörper an die Wasserdurchlässigkeit verschiedener Kunststoffe erinnert. Hierbei dürften jedoch neben den molekularen Wärmebewegungen auch elektrische Kräfte eine Rolle spielen.

Im weiteren soll näher auf die Diffusion von Flüssigkeiten in Festkörpern und speziell auf die Verhältnisse bei Kunststoffen eingegangen werden. Versteht man hier, wie oben bereits ausgeführt, unter Diffusion das Hineinwandern von Flüssigkeitsmolekeln in den Festkörper, so hat man zwei Fälle zu unterscheiden:

1.) Durchgang, d.h. die Flüssigkeitsmolekeln wandern ohne Verlust durch den Festkörper hindurch;

2.) Sorption, d.h. die Flüssigkeitsmolekeln werden im Festkörper festgehalten (Ad- bzw. Absorption) und erst nach Absättigung tritt Durchgang ein. Die Sorption führt zu Quellungs- bzw. zu Auflösungserscheinungen.

Bei Kunststoffen, bei denen die Sorption sehr gering oder gleich Null ist, liegen die Verhältnisse am einfachsten, da hier die Diffusionsvorgänge ungehindert ablaufen können. Im allgemeinen dürften jedoch beide Vorgänge nebeneinander ablaufen, was nicht zur Vereinfachung dieser Erscheinung führt.

Zur Erklärung des Durchgangs von Wasser durch Kunststoffe hat W.M.H. Schulze [42] eine sogenannte "Zwischenraumtheorie" aufgestellt, auf die kurz eingegangen werden soll. Danach lassen sich bei diesen Stoffen folgende Arten von Zwischenräumen anführen:

1.) Makroskopische bis mikroskopische Risse, Poren und Kanäle;
2.) Submikroskopische Kapillaren und Hohlräume;
3.) Intermolekulare Zwischenräume;
4.) Intramolekulare oder interatomare Zwischenräume.

Die unter 1.) und 2.) angeführten Zwischenräume dürften durch Fehler bei der Verarbeitung des Kunststoffes bedingt sein und sollen im weiteren unbeachtet gelassen werden. Bei den unter 3.) und 4.) erwähnten Zwischenräumen handelt es sich jedoch um Räume, die von der Struktur des betreffenden Stoffes abhängig sind und nach Schulze die Durchlässigkeit eines Kunststoffes für eine Flüssigkeit oder Gas bestimmen, da nach seiner "Zwischenraumtheorie" nur Molekeln, die einen kleineren gaskinetischen Stossdurchmesser als die kleinsten Zwischenräume des Stoffes haben, hindurchwandern können.

Es zeigt sich jedoch, dass selbst Molekeln, die ziemlich gross sind und nach der "Zwischenraumtheorie" gar nicht durch diesen oder jenen Kunststoff hindurchdiffundieren dürften, zum Hindurchwandern befähigt sind. Der Grund hierfür dürfte u.a. in den von Kristallen her bekannten "Platzwechselvorgängen" und in Absorptionsvorgängen zu suchen sein, bei denen eines oder mehrere Elektronen der Atome des diffundierenden Stoffes gleichzeitig nichtabgesättigten Atomen der Kunststoffoberfläche angehören, wodurch der von den Teilen eingenommene Raum kleiner wird.

Es gibt auch Ausnahmen, bei denen die Verhältnisse bei der Diffusion in hochpolymeren Stoffen entschieden komplizierter sind, als dass sie sich mit rein molekulartheoretischen Betrachtungen befriedigend beschreiben lassen. Als Beispiel sei der von Stäger [43] beschriebene Aufbau der Phenoplaste angeführt, wonach diese eine Schwammstruktur besitzen, deren Gerüst aus grösseren Makromolekülen gebildet wird und in deren kapillaren Zwischenräumen sich Harzteilchen geringerer Polymerisationsstufen befinden. Dieser Inhalt der Kapillaren soll sich wie eine zähe Flüssigkeit frei bewegen und ausserdem mit zunehmender Aushärtung laufend ändern können.

Meist aber kann man es vernachlässigen, da es sich bei dem Gefüge der einzelnen Kunststoffe nicht um derartige komplizierte Gebilde, wie das der soeben angeführten Phenoplaste handelt. Es dürfte aber, wie aus der sehr reichhaltig vorhandenen Literatur über das Feuchtigkeitsverhalten von Kunststoffen hervorgeht, bei dem es sich um ein ähnliches Problem handelt, sehr schwierig sein, in jedem Falle Aussagen über die Gründe des Verhaltens eines Kunststoffes bei der Diffusion von organischen Flüssigkeiten zu machen.

II. Rechnerische Grundlagen der Diffusion

Aus der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung entwickelte Fick [44] unter gewissen Verallgemeinerungen seine Diffusionsgesetze, die wie folgt lauten:

(1) $\frac{dn}{dt} = - D \cdot F \cdot \frac{dc}{dx}$ (1. Fick'sches Gesetz)

und

(2) $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ (2. Fick'sches Gesetz)

Die beiden für dieses Transportphänomen grundlegenden Gesetze stellen eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit des Diffusionsstroms [Substanzmenge . Zeit $^{-1}$] einer Substanz und den diesen Strom bedingenden Konzentrationsgefälle ($\frac{dc}{dx}$) her. Hierbei bedeutet t die Zeit von Beginn des Diffusionsvorganges an, c die Konzentration und x die zurückgelegte Strecke des diffundierenden Stoffes, F die Fläche, in der sich dieser Vorgang abspielt und D stellt ein Proportionalitätsfaktor, den sogenannten Diffusionskoeffizienten, dar. Da D die Dimension [Länge^2 . Zeit^{-1}] besitzt, ändert sich dieses beim Übergang zu anderen Längen oder Zeiteinheiten, ist aber unabhängig von der Einheit, in der die Konzentrationen c oder n gemessen werden. Der als 1. Fick'sches Gesetz (1) allgemein bekannte Ausdruck lässt sich nur für den Fall der stationären Diffusion, d.h. bei Diffusionsvorgängen, bei denen sich die Konzentration nicht mit der Zeit ändert ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$) und die einen konstanten Konzentrationsgradienten ($\frac{\partial c}{\partial x} = \text{const}$) besitzen, ohne weiteres integrieren.

Diffusionsvorgänge, die kein konstantes Konzentrationsgefälle besitzen, und bei denen die Konzentration sich deshalb mit der Zeit ändert ($\frac{\partial c}{\partial t} \neq 0$), bezeichnet man als nichtstationäre Diffusion. Hier muss bei der Integration das 2. Fick'sche Gesetz berücksichtigt werden und das Ergebnis ist von den entsprechenden Grenzbedingungen abhängig.

Die beiden Fick'schen Gesetze (1) und (2) erlauben in der oben angegebenen Form nur die Beschreibung von relativ einfachen Diffusionserscheinungen. Sie sind jedoch die Grundlage jeder mathematischen Untersuchung eines derartigen Vorganges.

Schon vor fast 100 Jahren benutzte sie Wroblewski [45] für die Beschreibung des Flüssigkeitsdurchgangs durch Festkörper.

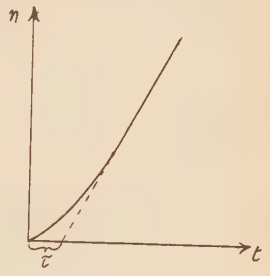
Wendet man das 1. Fick'sche Gesetz auf den Gasdurchgang bei Kunststoffen an, so tritt eine Schwierigkeit auf, die darin besteht, dass sich die Konzentration des Gases in der Kunststoffoberfläche nicht angeben lässt, aber

deren Kenntnis für die Anwendung unbedingt erforderlich ist. Deshalb benutzt man bei derartigen Permeationsvorgängen die bereits erwähnten beiden Gesetze in etwas abgeänderter Form. Für den stationären Fall gilt dann

$$(3)\quad \frac{dn}{dt} = P \cdot F \cdot \frac{dc}{dx} \quad ,$$

wobei c die Konzentration des diffundierenden Gases ausserhalb der Membran ist, und $P = L \cdot D$ den Permeationskoeffizienten und L den Löslichkeitskoeffizienten des diffundierenden Stoffes gegenüber der Membransubstanz darstellt. D ist nun der wirkliche Diffusionskoeffizient, der hier bei dem Gasdurchgang im stationären Fall ohne Kenntnis von L nicht ohne weiteres messbar ist. Nach Jost [46] ist aber bei derartigen Permeationsvorgängen auch der Diffusionskoeffizient direkt zugänglich, wenn man bei der Messung die Anlaufperiode miteinbezieht.

Zum besseren Verständnis soll hier auf die Verhältnisse beim Gasdurchgang durch Membranen kurz eingegangen werden. Da jeder stationäre Permeationsvorgang ein Gleichgewichtszustand ist, wird sich dieser erst einstellen müssen. Von Beginn des Gasdurchgangs bis zu einer bestimmten Zeit wird der Vorgang also nicht stationär verlaufen und erst dann in den stationären Zustand übergehen. Graphisch dargestellt (Skizze 1), erhält man, wenn man n gegen t aufträgt, eine anfangs mehr oder weniger gekrümmte Kurve, die dann später linear verläuft und somit anzeigt, dass der Vorgang stationär geworden ist. Den gekrümmten, nichtstationären Teil der Kurve bezeichnet man als die sogenannte Anlaufperiode und die Zeit, die bis zur Einstellung des stationären Zustandes verstrichen ist als die Induktionszeit τ .



Skizze 1

Misst man nun mit einer Messanordnung, die die Konzentration des diffundierenden Stoffes auf der Eintrittsfläche der Membran konstant hält und die an der Austrittsfläche die Konzentration $c = 0$ garantiert, bis in den stationären Zustand, so kann man durch Extrapolation aus dem stationären Zustand die Induktionszeit τ erhalten. Diese ist aber für den Fall der Gaspermeation, bei der zu Beginn des Vorganges die Konzentration des diffundierenden Gases in der Membran gleich Null ist, nach der von Barrer [1,2,3,28] abgeleiteten Gleichung

$$\tau = \frac{x^2}{6D} \quad ,$$

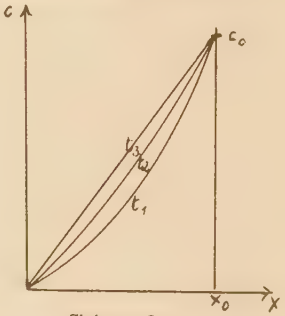
wobei x die Stärke der Membran darstellt. Aus Permeationsmessungen, die sich nur auf den stationären Zustand erstrecken, ist nur P zu berechnen. Es waren Daynes [4] und vor allem Barrer [1,2,3], die an einer grossen Anzahl von Kautschuk, kautschukähnlichen Substanzen und auch einiger anderer Hochpolymeren, solche Permeationsmessungen mit Gasen durchgeführten,und durch Einbeziehung der Anlaufzeit den Diffusionskoeffizienten bestimmt haben. Von ihnen wurde auch die allgemeine Abhängigkeit $c = f(t,x)$ für den Fall bestimmter fester Konzentrationen an Ein- und Austrittsfläche der Membran bestimmt. Es zeigt sich, dass diese mathematischen Betrachtungen unter bestimmten Bedingungen auch für den Flüssigkeitsdurchgang durch Kunststoffmembranen gültig sind.

III. Ableitung der Diffusionsgleichung

Für die Auswertung der von uns durchgeführten Diffusionsmessungen ist es erforderlich, eine mathematische Beziehung zu erhalten, die eine Berechnung der Zeit t_o ermöglicht, die nötig ist, damit die Menge n_o(Mol) durch eine Schicht der Dicke x_o transportiert wird, wobei das Material der Schicht den Diffusionskoeffizienten D hat.

Bei der von uns gewählten Messanordnung (siehe Seite 14) ist die Membranstärke x_o und die für den Durchgang einer bestimmten Menge des diffundierenden Stoffes erforderliche Zeit t_o direkt der Messung zugänglich. Die während der Messung durch die Membran diffundierende Stoffmenge n_o ist bei unserer Anordnung konstant, da sie nicht vom Kunststoff, sondern nur von der Menge und der Empfindlichkeit des benutzten Indikators abhängig ist. Der Diffusionskoeffizient D stellt eine Stoffkonstante dar, deren Bestimmung unsere Aufgabe ist.

Eine Flüssigkeit erzeugt auf der Oberfläche einer Schicht mit der Stärke $x = x_o$ die Sättigungskonzentration c_o. Der Diffusionsvorgang beginnt bei x_o mit der Sättigungskonzentration c_o und ist bei $x = 0$ mit der Konzentration $c = 0$ beendet. Hierbei entsteht in der Schicht zu verschiedenen Zeiten t_1, t_2 und t_3 ein jeweils verschiedener Verlauf des Konzentrationsgefälles (siehe Skizze 2).



Skizze 2

Bezieht man die Anlaufzeit (Zeit bis zur Erreichung des stationären Diffusionsstromes) mit ein, so hat man ein nichtstationäres Diffusionsproblem , für das das 2. Fick'sche Gesetz gilt:

$$(2)\quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Die mathematische Behandlung des Problems ist jetzt unabhängig davon, ob die angrenzende Phase, die die Sättigungskonzentration c_o in der Oberfläche garantiert, gasförmig oder flüssig ist.

Diese Differentialgleichung ist also zu lösen für die Grenzbedingungen:

$c = 0$ für $0 < x < x_o$ und $t = 0$

$c = 0$ für $x = 0$ und $t > 0$

$c = c_o$ für $x = x_o$

Für die Grenzbedingungen:

$c = (x)$ $0 < x < x_o$ und $t = 0$

$c = 0$ $x = 0$ $t > 0$

$c = c_o$ $x = x_o$

führten dieses schon Daynes [4] und Barrer [1,2,3] durch, da dieser Fall für die Permeation von Gasen von Interesse war. W. Jost[46] gibt ihre Lösungen wie folgt an:

$$c = \frac{c_o x}{x_o} + \frac{2c_o}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n\pi x}{x_o} \cdot e^{-\left(\frac{n\pi}{x_o}\right)^2 Dt}$$

(4)

$$+ \frac{4c_a}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \cdot \frac{(2n+1)\pi x}{x_o} \cdot e^{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{x_o}\right]^2 Dt},$$

wobei c_a die Konzentration des diffundierenden Stoffes in der Folie zu Beginn des Vorgangs angibt, die in unserem Fall gleich Null ist. Unsere Gleichung lautet dann:

$$(5)\quad c = \frac{c_o x}{x_o} + \frac{2c_o}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi x}{x_o} \cdot e^{-\left(\frac{n\pi}{x_o}\right)^2 Dt}$$

oder

$$\frac{c}{2} = \frac{c_o x}{2x_o} - \frac{c_o}{\pi} \cdot \sin\left(\pi\frac{x}{x_o}\right) \cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{x_o^2}} + \frac{c_o}{2\pi} \cdot \sin\left(2\pi\frac{x}{x_o}\right) \cdot e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{x_o^2}}$$

(6)

$$- \frac{c_o}{3\pi} \cdot \sin\left(3\pi\frac{x}{x_o}\right) \cdot e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{x_o^2}} + \frac{c_o}{4\pi} \cdot \sin\left(4\pi\frac{x}{x_o}\right) \cdot e^{-\frac{16\pi^2 Dt}{x_o^2}} - \text{.... usw.}$$

(Beweis, dass Gleichung (5) bzw. (6) den Grenzbedingungen und der Differentialgleichung (2) gehorcht, siehe Seite 77).

Zur weiteren Ableitung der Diffusionsgleichung bildet man aus Gleichung (6) jetzt $\frac{\partial c}{\partial x}$ für die Abszisse $x = 0$ (Ende der Schicht). Man erhält diesen Differentialquotienten, indem man jedes Glied der Summe partiell nach x differenziert, wobei die e-Funktion, da x in ihr nicht enthalten ist, ohne weiteres als Faktor stehenbleibt

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = \frac{c_o}{2x_o} - \frac{c_o}{x_o} \cdot \cos\left(\pi\frac{x}{x_o}\right) \cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{x_o^2}} + \frac{c_o}{x_o} \cdot \cos\left(2\pi\frac{x}{x_o}\right) \cdot e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{x_o^2}}$$

(7)

$$- \frac{c_o}{x_o} \cdot \cos\left(3\pi\frac{x}{x_o}\right) \cdot e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{x_o^2}} + \text{.... usw.}$$

und da $x = 0$, mithin $\cos 0 = 1$ wird, erhält man

$$(8)\quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_o}{2x_o} - \frac{c_o}{x_o}\left(e^{-\frac{\pi^2 Dt}{x_o^2}} - e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{x_o^2}} + e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{x_o^2}} - \text{.... usw.}\right)$$

also das Konzentrationsgefälle für $x = 0$ (Ende der Schicht) in Abhängigkeit von der Zeit.

Nach dem 1. Fick'schen Gesetz tritt jetzt durch eine Schicht beim augenblicklichen Konzentrationsgefälle $\frac{\partial c}{\partial x}$ in der Zeit dt eine Menge dn

$$(9)\qquad dn = D \cdot F \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dt$$

Im nichtstationären Fall muss jetzt bei der Integration $\frac{\partial c}{\partial x} = f(t)$ mit integriert werden.

Wenn die Menge n_o durch die Membran (durch die Ebene $x = 0$) gelangt ist, dann soll die Zeit t_o verstrichen sein.

$$(10) \qquad \int_0^{n_o} dn = D \cdot F \int_0^{t_o} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=o} \cdot dt$$

$$(11) \quad n_o = D.F.\frac{c_o}{x_o}.t_o - 2D.F.\frac{c_o}{x_o}\int_o^{t_o}\left(e^{-\frac{\pi^2 Dt}{x_o^2}} - e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{x_o^2}} + e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{x_o^2}} - \ldots\right)dt$$

$$n_o = D.F.\frac{c_o}{x_o} \cdot t_o - 2D.F.\frac{c_o}{x_o}\Bigg| -\frac{x_o^2}{\pi^2 D} \cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{x_o^2}} + \frac{x_o^2}{4\pi^2 D} \cdot e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{x_o^2}}$$

$$(12) \qquad -\frac{x_o^2}{9D\pi^2} \cdot e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{x_o^2}} + \ldots\ldots \Bigg|_o^{t_o}$$

$$n_o = D \cdot F \cdot \frac{c_o}{x_o} \cdot t_o - \frac{2Fc_o x_o}{\pi^2}\Bigg[\left(-e^{-\frac{\pi^2 Dt_o}{x_o^2}} + \frac{1}{4}e^{-\frac{4\pi^2 Dt_o}{x_o^2}}\right.$$

$$(13) \qquad \left. -\frac{1}{9} \cdot e^{-\frac{9\pi^2 Dt_o}{x_o^2}} - \ldots\ldots\right) + \left(1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \frac{1}{16} \ldots\ldots\right)\Bigg]$$

Es ist nun aber:

$$1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \frac{1}{16} + \ldots\ldots\ldots = \frac{\pi^2}{12}$$

$$n_o = D \cdot F \cdot \frac{c_o}{x_o} \cdot t_o - \frac{2F.c_o.x_o}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{12} - e^{-\frac{\pi^2 Dt_o}{x_o^2}} + \frac{1}{4} \cdot e^{-\frac{4\pi^2 Dt_o}{x_o^2}}\right.$$

(14)
$$\left. - \frac{1}{9} \cdot e^{-\frac{9\pi^2 Dt_o}{x_o^2}} + \text{.... usw.}\right)$$

die Reihe
$$\left[- e^{-\frac{\pi^2 Dt_o}{x_o^2}} + \frac{1}{4} \cdot e^{-\frac{4\pi^2 Dt_o}{x_o^2}} - \frac{1}{9} \cdot e^{-\frac{9\pi^2 Dt_o}{x_o^2}} + \text{.... usw.} \right]$$

wird im folgenden mit -R bezeichnet (siehe Seite 20).

(15)
$$n_o = D \cdot F \frac{c_o}{x_o} \cdot t_o - \frac{2F.c_o.x_o}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{12} - R\right)$$

(16)
$$t_o \cdot D \cdot F \cdot \frac{c_o}{x_o} = n_o + \frac{2F.c_o.x_o}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{12} - R\right)$$

(17)
$$t_o = \frac{n_o}{D.F.c_o} \cdot x_o + \frac{2}{\pi^2.D} \left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_o^2$$

Daynes [4] und Barrer [1,2,3] dehnten nun ihre Messungen bei der Permeation von Gasen durch Membranen bis zur Einstellung des stationären Zustandes aus. In diesem Falle werden die Durchschlagszeiten so gross, dass die e-Funktionsreihe gegenüber $\frac{\pi^2}{12}$ vernachlässigt werden kann.

Ein solches Vorgehen schien nun für die Messungen mit Flüssigkeiten wenig geeignet, da organische Lösungsmittel in Kunststoffen meist recht gut löslich sind und zum Teil starke Quellungserscheinungen bzw. sogar Auflösung eintritt, was die Definition einer bestimmten Schichtdicke unmöglich macht. Ausserdem ist wahrscheinlich der Diffusionskoeffizient stark konzentrationsabhängig. Es schien daher günstig, die Konzentration des diffundierenden Stoffes im Kunststoff möglichst klein zu halten und

den Diffusionskoeffizienten nicht wie Daynes [4] und Barrer [1,2,3] aus der einmaligen Bestimmung der Anlaufperiode bis zum stationären Zustand (Extrapolation aus dem stationären Zustand) zu ermitteln, sondern vielmehr durch Variation der Schichtdicken, wobei sich die Messungen zwangsläufig nur auf die Anlaufperiode erstrecken mussten, um die oben angegebenen Schwierigkeiten zu umgehen. Andererseits mussten die Messungen auch so angelegt sein, dass man R als annähernd konstant ansehen kann, um Beziehung (17) in der Weise auszunutzen, dass beim Auftragen von $\frac{t_o}{x_o}$ gegen x_o eine Gerade resultiert. Man erkennt das, wenn man die Gleichung (17) entsprechend umformt:

$$(18) \qquad \frac{t_o}{x_o} = \frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_o + \frac{n_o}{D.F.c_o}$$

Hierbei ist $\frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right)$ der Anstieg m und $\frac{n_o}{D.F.c_o}$ der Kurvenabschnitt auf der y-Achse (siehe auch Seite 79).

IV. Zur Durchführung der Diffusionsmessungen

Für die Messung der Diffusionskoeffizienten in Kunststoffmembranen erschien eine Versuchsanordnung geeignet, die die Konzentration des diffundierenden Stoffes in der Eintrittsfläche der Membran auf die Sättigungskonzentration c_o festlegt und die an der Austrittsfläche die Konzentration $c = o$ garantiert.

Da weiterhin eine Vielzahl von verschiedenen Kunststoffen untersucht werden sollte, erschien es empfehlenswert, die Versuchsanordnung so einfach wie möglich zu halten, um mit einem geringen apparativen Aufwand gleichzeitig eine grössere Anzahl von Messungen durchzuführen.

Es wurde zunächst an die Verwendung der "Schalenmethode" [29] gedacht. Hierbei könnte die organische Flüssigkeit aus einer mit einer Folie verschlossenen Schale in die umliegende Atmosphäre, deren Konzentration an diffundierter Substanz auf Null zu halten gewesen wäre, diffundieren. Durch öfteres Auswiegen der Schälchen liesse sich dann der Diffusionsverlauf verfolgen. Da jedoch die unvermeidlichen Fehler bei der Wägung zu gross sind, um die geringen Gewichtsdifferenzen während der Anlaufperiode zu erfassen, müsste bis zur Einstellung des stationären Zustandes vermessen werden, wodurch die Konzentration des Stoffes in der Folie sehr hoch werden würde und somit starke Quellerscheinungen auftreten, die eine einwandfreie Angabe der Membranstärke x_o nicht mehr erlaubt hätten.

Déribéré[47] hat für die Beobachtung des Wasserdurchgangs bei Kunststoffen folgende Methode angewandt: die zu untersuchende Probe wurde auf der einen Seite mit Rhodamin oder einem anderen Floureszenzmittel bestreut und zur Beobachtung mit einer IR-Lampe beleuchtet. Sobald das auf die andere Seite der Probe einwirkende Wasser durch die Kunststoffprobe diffundiert ist, macht sich auf der präparierten und bestrahlten Fläche eine plötzlich auftretende Fluoreszenz bemerkbar. Als Kriterium für das Wasserverhalten des Kunststoffes diente hier die Zeit, die für das Durchdringen des Kunststoffes erforderlich war.

Diese Art der Messung erschien besonders elegant und einfach, ist aber zur Beobachtung des Diffusionsverlaufes bei halogenhaltigen organischen Flüssigkeiten nicht ohne weiteres anwendbar, da sich wohl kaum ein passendes Floureszenzmittel finden lässt. Im Falle jedoch, dass die halogenhaltige Substanz hydrolysierbar ist, dürfte sich die floureszierende Verbindung durch einen einfachen Säureindikator ersetzen lassen.

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten wurde eine grössere Anzahl von halogenhaltigen organischen Flüssigkeiten auf ihre Hydrolysierbarkeit in überschüssigem Wasser bzw. Wasserdampf von 30°C untersucht. Hierbei zeigte es sich, dass Alkyl- und Aralkylhalogenide und ähnliche Verbindungen mit Wasser unter den angegebenen Bedingungen nur sehr schwer reagieren. Besser waren jedoch Halogenäther und Halogenthioäther, von denen vor allem Verbindungen vom Typ der ω,ω'-Dihalogen-dialkylsulfide leicht mit überschüssigem Wasser zu spalten waren. Sehr reaktionsfähig aus dieser homologen Reihe war unter den angegebenen Bedingungen das ß,ß'-Dichlordiäthylsulfid ("Prüfsubstanz").

Zur Bestimmung der Zeit, die die Prüfsubstanz für das Durchdringen einer Kunststoffmembran benötigt, und die hier als "Durchbruchszeit" bezeichnet wird, wurde folgende Methode angewandt; (siehe auch Experimenteller Teil, Seite 60).

Ein kreisförmiges Stück Kunststoffolie von 36 mm Durchmesser wurde nach der Dickebestimmung auf eine mit 0,5 ccm Höppner-Indikator bzw. Bromphenolblaulösung (siehe Seite 53) gefüllte Glasküvette von 25 mm lichten Durchmesser ca. 10 mm Höhe und einen ca. 10 mm breiten Rand mit flüssigem Paraffin vollkommen dicht aufgekittet. Zur Lokalisierung der Prüfsubstanz wurde die Oberseite der Kunststoffolie mit einem Häufchen Aluminiumoxyd in einer Fläche von ca. 1 cm^2 bedeckt und nach der Angleichung an die Messtemperatur von 30° ± 0,5°C mit soviel Prüfsubstanz versehen, dass das Aluminiumoxyd gut durchfeuchtet war. Ein Umschlagen der Indikatoroberflä-

che zeigte den Durchbruch der Prüfsubstanz an. Die Zeit in Minuten ausgedrückt, die zwischen dem Aufbringen der Prüfsubstanz und dem Umschlagen der Indikatoroberfläche verstrichen ist, wurde als Durchbruchszeit bezeichnet.

Zur Durchführung der Messungen wäre zu bemerken, dass keine bestimmte Menge Prüfsubstanz vorgeschrieben wurde, da diese ja von Messung zu Messung je nach Stärke und Löslichkeit in der Folie verschieden gross ist. Wie eingangs erwähnt (siehe auch Ableitung der Diffusionsgleichung), ist es für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erforderlich, die Konzentration des diffundierenden Stoffes auf der Eintrittsfläche der Membran konstant zu halten. Da sich aber nur eine bestimmte Konzentration, und zwar die Sättigungskonzentration des diffundierenden Stoffes in der Membransubstanz über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten lässt, wurde diese als Anfangskonzentration der Diffusionsmessungen zu Grunde gelegt. Ist aber während der gesamten Dauer der Messung das auf der Folienoberseite liegende Aluminiumoxyd mit genügend Prüfsubstanz angefeuchtet, so hat man die Gewissheit, dass sich auf der Membranoberseite die Sättigungskonzentration c_o eingestellt hat.

Die zweite Forderung für die Durchführbarkeit dieser Messungen war, wie auch schon eingangs erwähnt, dass die Konzentration des diffundierenden Stoffes an der Austrittsfläche gleich Null ist. Bei der angegebenen Messanordnung dürfte diese Bedingung sehr gut erfüllt werden, da nämlich die benutzte Prüfsubstanz beim Austritt aus der Membran durch die überschüssigen Wasserdämpfe sofort hydrolysiert wird.

Zum Nachweis der bei der Hydrolyse auftretenden Chlorwasserstoffsäure sind Säure-Base-Indikatoren in wässriger Lösung ganz besonders geeignet. Versuche mit Silbernitratlösung zeigten, dass diese den organischen Indikatoren in Bezug auf die Empfindlichkeit unterlegen ist.

Bei Versuchen mit den verschiedenen Indikatoren erwies es sich, dass nicht alle gleich gut für die Messung geeignet sind und nur wenige in allen Eigenschaften vollauf befriedigen. Für die Brauchbarkeit war erforderlich, dass der Indikator:

1.) eine möglichst hohe Empfindlichkeit gegenüber Chlorwasserstoffsäure hat;
2.) einen gut erkennbaren Umschlagspunkt besitzt;
3.) einen Umschlagspunkt im sauren pH-Bereich hat;
4.) bei sehr langen Messungen nicht ausbleicht oder die Farbe ändert.

Im folgenden soll noch etwas eingehender auf die Indikatoren eingegangen werden, die sich bei den durchgeführten Messungen mit der angegebenen Prüfsubstanz sehr gut oder wenigstens bedingt eigneten. Die Herstellung der beschriebenen Lösungen ist im Experimentellen Teil I angegeben.

1. Methylrotlösung: Ist bei Verwendung der angegebenen Prüfsubstanz ein sehr empfindlicher Indikator. Leider ist die Lösung nicht sehr beständig und neigt auch bei strengstem Ausschluss von Kohlendioxyd dazu, wieder nach rot umzuschlagen. Für Messungen, die jedoch nur einige Stunden dauern, ist dieser Indikator zu empfehlen, da der Durchbruch an den stark rotgefärbten Schlieren, die an der Oberfläche der Indikatorlösung auftreten, sehr gut zu erkennen ist.

pH: 4,2 ↔ 6,3
Farbe: rot gelb

2. Tashiro-Indikator [48]: Die Lösung spricht auf die geringsten Mengen der Prüfsubstanz an und schlägt dabei von blau nach gelb um. Wegen der geringen Beständigkeit der fertigen Lösung sind jedoch auch hiermit Messungen, die länger als 24 Stunden dauern, kaum durchführbar, da nach dieser Zeit die intensiv blaugefärbte Indikatorlösung eine fast farblose Flüssigkeit geworden ist.

pH: > 5 ↔ < 4
Farbe: blau gelb

3. Höppner-Indikator [49]: Dieser Mischindikator erwies sich bei der verwendeten Prüfsubstanz als äusserst empfindlich. Ein Nachlassen der Blaufärbung konnte bei einer Temperatur von 30°C erst nach ca. 2 Monaten beobachtet werden. Da der Durchschlag ebenfalls sehr gut an der gelblichen Verfärbung der Flüssigkeitsoberfläche zu erkennen war, wurde die Mehrzahl der Messungen mit diesem Indikator durchgeführt.

pH: > 5 ↔ < 5
Farbe: blau gelb

4. Bromphenolblaulösung: Diese blaurotgefärbte Indikatorlösung schlägt mit geringsten Spuren der Prüfsubstanz nach gelb um. Der Durchbruch ist jedoch nicht so gut wie bei den vorangehenden Indikatoren erkennbar. Da sein Umschlagspunkt im stärker sauren Bereich liegt, wurde er nur dann zu Messungen benutzt, wenn die Kunststoffproben während der Messung, bedingt durch den Wasserdampf des Indikators, flüchtige Säuren abspalteten und so schon

pH: 3,0 ↔ 4,6
Farbe: gelb blau

vor dem eigentlichen Durchbruch der Prüfsubstanz den Indikator zum Umschlag brachten. Ein Nachlassen der Färbung bei der fertigen Indikatorlösung konnte bei einer Temperatur von 30°C nach ca. 3 Monaten noch nicht festgestellt werden.

Für eingehende Betrachtungen und für mathematische Untersuchungen dieses Diffusionsproblems war es erforderlich, Zahlenwerte über die Empfindlichkeit des benutzten Indikators zu erhalten.

Wie bei der"Durchführung der Diffusionsmessungen" (siehe Seite 60) beschrieben, gilt als erfolgter Durchbruch bereits eine geringfügige Verfärbung der Indikatoroberfläche. Die Farbe des hier am häufigsten gebrauchten Indikators, des Höppner-Indikators [49], ändert sich, wie in Vorversuchen festgestellt wurde, sehr stark bei einer Wasserzugabe, jedoch nicht bei einem Äthanolzusatz.

Bei der Messung wird der Umschlag durch gasförmigen Chlorwasserstoff bewirkt, der sich durch Hydrolyse aus der Prüfsubstanz und Wasserdämpfen des Indikators bildet. Wegen der geringen Substanzmenge, die hierbei hydrolysiert wird, sind sichtbare durch Konzentrationsänderung der wässrigen Lösung bedingte Farbverschiebungen nicht zu erwarten. Die Empfindlichkeit des angeführten Indikators lässt sich, da ja bereits Wasser eine Farbänderung bedingt, nicht durch Titration mit einer wässrigen Chlorwasserstoffsäure bis zu einer bestimmten Mischfarbe ermitteln.

Den Messbedingungen besser angepasst wäre eine Bestimmung, bei der der Chlorwasserstoff erst aus der Prüfsubstanz durch Hydrolyse in der Indikatorlösung gebildet wird. Da, wie bereits oben angeführt, ein Alkoholzusatz keine Farbänderung der Höppner-Lösung hervorruft, dürfte eine Titration mit einer alkoholischen Lösung der Prüfsubstanz möglich sein. Nach Arbeiten von Mohler und Hartnagel [50] verläuft jedoch die Hydrolyse der Prüfsubstanz in einer alkoholhaltigen wässrigen Lösung sehr langsam, so dass diese Bestimmung nur bei einer sehr geringen Titrationsgeschwindigkeit richtige Ergebnisse liefert.

Zur Bestimmung des Wertes von n_o (siehe Gleichung 10 bis 18), der angibt, wieviel Prüfsubstanz durch die Kunststoffmembran diffundiert sein muss, bis der benutzte Indikator umschlägt, wurden 100 ccm Höppner-Indikator mit einer 1/100 molaren alkoholischen Lösung der Prüfsubstanz titriert. Als Umschlagspunkt wurde die Mischfarbe angesehen, die eine Indikatorlösung zeigte, die dadurch erhalten wurde, dass 20 Proben einer Hochdruckpolyäthylenfolie (OT-1305-g) wie üblich der Messung unterworfen diese nach

den ersten Anzeichen eines Durchbruchs unterbrochen und der Indikator gesammelt wurde.

Für 100 ccm vorgelegten Indikator wurden bei einer Gesamttitrationszeit von ca. 30 Minuten 2,9 ccm und bei einer Zeit von ca. 50 Minuten 2,8 ccm der alkoholischen m/100 Lösung verbraucht. Dieses entspricht aber einem Wert für n_o bei Verwendung von 0,5 ccm Höppner-Indikator von $2{,}30 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2{,}23 \cdot 10^{-5}$ g.

Ein weiteres Verlangsamen der Titrationsgeschwindigkeit erbrachte keinen geringeren Verbrauch der m/100 Lösung.

Der wirkliche Wert von n_o, der für eine bestimmte Messung anzusetzen wäre, kann von dem oben gefundenen abweichen, da die Grösse von n_o von der Diffusionsgeschwindigkeit und der Indikatormenge abhängig ist. Wie oben geschildert, wurde bei den durchgeführten Messungen schon eine schwache Verfärbung der Indikatoroberfläche als das Ende der Messungen angesehen. Ist nun die Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein, so wird die an der Indikatoroberfläche bereits umgeschlagene dünne und noch nicht erkennbare Schicht immer genügend Zeit besitzen, um in den darunter liegenden noch nicht umgeschlagenen Indikator zu diffundieren, so dass ein sichtbarer Umschlag erst kurz vor dem Verbrauch des vorgelegten Indikators zu erkennen ist. In diesem Falle dürfte n_o um einiges grösser als die oben angegebenen Werte sein.

Bei grossen Diffusionsgeschwindigkeiten kommt es auch bei grösseren Indikatormengen zu einem sofortigen sichtbaren Umschlag der Indikatoroberfläche.

Die oben bei der Bestimmung von n_o benutzte Vergleichslösung wurde mit einer Folie (OT-1305-g) erhalten, die einen relativ grossen Diffusionskoeffizient besitzt. Es dürfte also kein um vieles kleineres n_o bei den Messungen zu erwarten sein; es kann jedoch, wenn man das Verhältnis von umgeschlagener Indikatormenge zur Gesamtindikatormenge bei den 20 oben angeführten Proben berücksichtigt, um ungefähr das Doppelte grösser werden.

Hiernach dürfte dann für n_o ein Wert zwischen ungefähr

$$1{,}5 - 5{,}0 \cdot 10^{-5} \text{ g Prüfsubstanz}$$

zu erwarten sein.

Zum Aufkitten der Kunststoffproben wurde ein Paraffin verwendet, das einen 25-30°C über der Messtemperatur liegenden Schmelzpunkt besitzt, da nur

hiermit ein ausreichendes Haften auch bei lang andauernden Messungen zu erzielen war. Mit härteren Paraffinsorten trat oftmals schon nach dem Aufkitten ein Abspringen der Kunststoffprobe ein. Bei sehr schwer benetzbaren Kunststoffproben (wie z.B. Viton A) konnte ein Abdichten nur mit Vaseline erreicht werden.

Schwierigkeiten treten bei der oben geschilderten Methode bei der Bestimmung der Durchbruchszeiten dann auf, wenn die Kunststoffproben sehr hygroskopisch sind und das Wasser des vorgelegten Indikators entziehen . Bei nicht zu stark wasseranziehenden Proben kann ein leichtes Einfetten der Folienunterseite mit Silikonfett (Wacker) noch ein Durchführen der Messungen ermöglichen.

Bei sehr hygroskopischen Proben ist jedoch eine Bestimmung dann auch nicht mehr möglich, da trotz des Einfettens noch sämtliches Wasser entzogen wird, das dann zu einer Quellung des Kunststoffprüflings führt.

Schwer oder nicht mehr mit dieser Methode zu vermessen sind ausserdem Kunststoffe, die aufgrund ihres chemischen Aufbaues oder durch Zusätze, wie Weichmacher usw., mit Wasser bzw. Wasserdämpfen Säuren abspalten, die dann schon vor dem eigentlichen Durchbruch den vorgelegten Säure-Base-Indikator zum Umschlag bringen. In einigen Fällen konnte durch Verwendung eines im weiter sauren Bereich umschlagenden Indikators, wie Bromphenolblau, und durch Einfetten mit Silikonfett doch noch eine Messung durchgeführt werden.

Das Einfetten mit Silikonfett führt zu keiner oder nur geringfügiger Verlängerung der Durchbruchszeit, da sämtliche Silikonverbindungen von der hier verwendeten Prüfsubstanz in kürzester Zeit durchdrungen werden. Als Beleg hierfür sind in der folgenden Tabelle 1 einige Durchbruchszeiten, die mit nichtpräparierten bzw. ein- oder beidseitig mit Silikonfett behandelten Folien erhalten wurden, angegeben. Weitere Durchschlagszeiten der dort angeführten Niederdruckpolyäthylenfolie V_{56} sind in der Tabelle 12 zu finden. Von der PVC-Folie 52 war nur die in Tabelle 1 angegebene Stärke erhältlich, weshalb eine Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D nicht möglich war. In den soeben erwähnten Tabellen ist sie deshalb nicht mitangeführt.

Tabelle 1

Folie	Hersteller	Stärke [mm]	Indikator	D.-Zeit [Min.]	Silikonfett auf
PVC-Folie 52 glatt, farblos Charge: 62369/24	Hoechst	0,25	0,5 ccm Bromphenolblau	44	ohne
		0,25		45	Unterseite
		0,25		46	Ober- und Unterseite
V_{56}	Kalle	0,45	0,5 ccm Bromphenolblau	59	ohne
"		0,45		60	Unterseite
"		0,45		60	Ober- und Unterseite

V. Zur Auswertung der Diffusionsmessungen

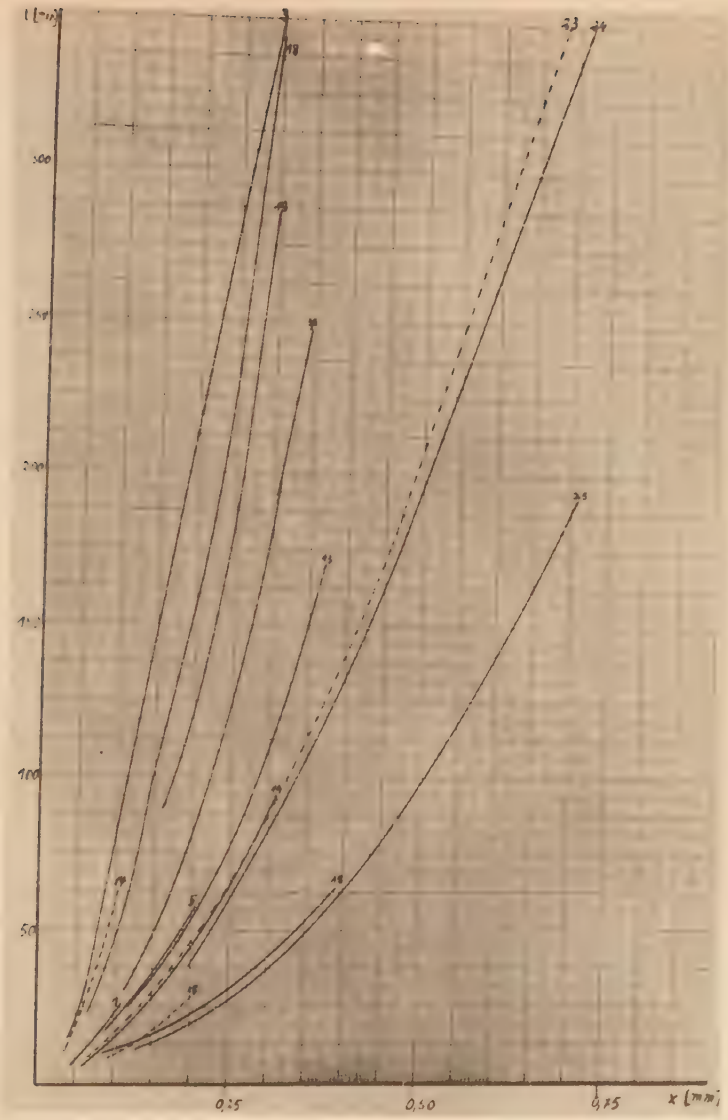
Im Gegensatz zu Daynes [4] und Barrer [1-3] erstreckten sich die Messungen meistens auf die Anlaufperiode. Die Voraussetzung sehr grosser Durchgangszeiten, die diesen die Vernachlässigung der Reihe R ermöglichte, war hier nicht erfüllt.

In der Auswertung macht sich das so bemerkbar, dass je nachdem, ob die Durchgangszeiten verhältnismässig gross oder verhältnismässig klein sind, die Reihe R (siehe Seite 12) einen kleineren oder grösseren Wert annimmt, so dass die Umrechnung der Steigung m auf D bei jedem Kunststoff mit einem anderen Faktor erfolgt und den zu ermitteln im wesentlichen unsere Auswertung darstellt. Bei Daynes [4] und Barrer [1-3] ist immer $D = \frac{1}{6m}$. Bei uns liegen die Umrechnungsfaktoren aus den soeben erwähnten Gründen jedoch so, dass

$$\frac{1}{18,4m} < D < \frac{1}{6m}$$

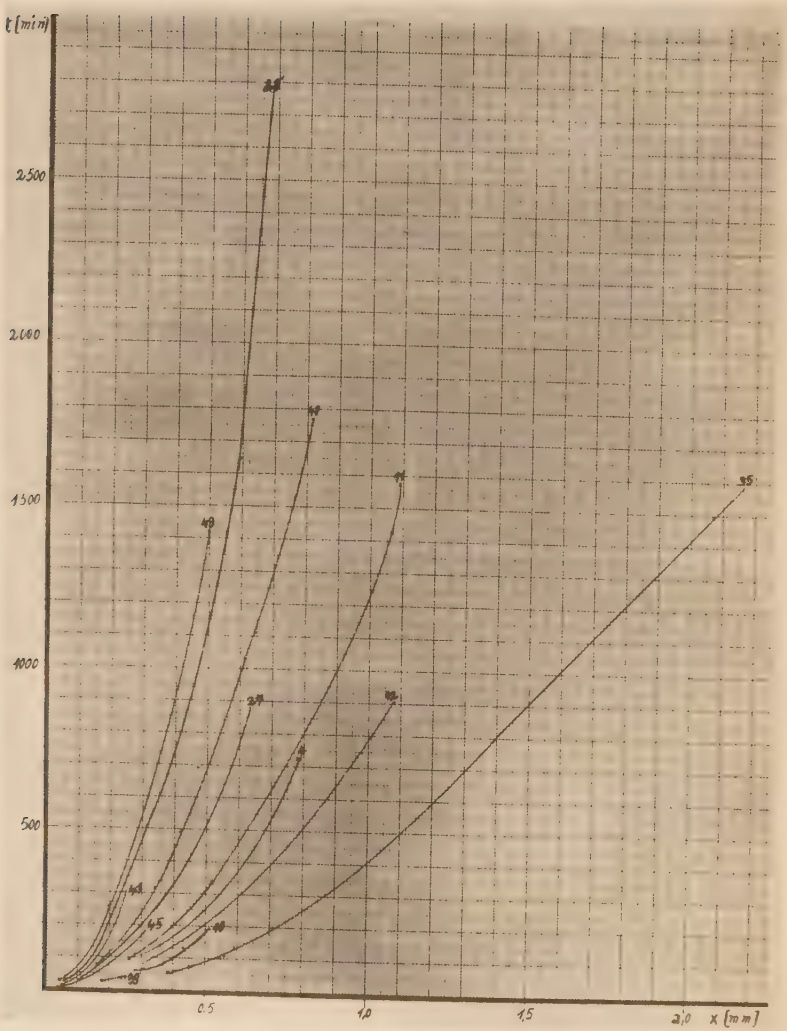
ist.

Stellt man die gemessenen Durchbruchszeiten t_o (siehe Seite 63 - 75) eines Kunststoffes als Funktion der Membranstärke x_o graphisch dar, so erhält man wie nach Gleichung (17) zu erwarten ist, mehr oder weniger steil verlaufende Parabelabschnitte (graphische Darstellung 1-3).



Graph. Darst.: 1

Abhängigkeit der Durchschlagszeit t von der Membranstärke x .

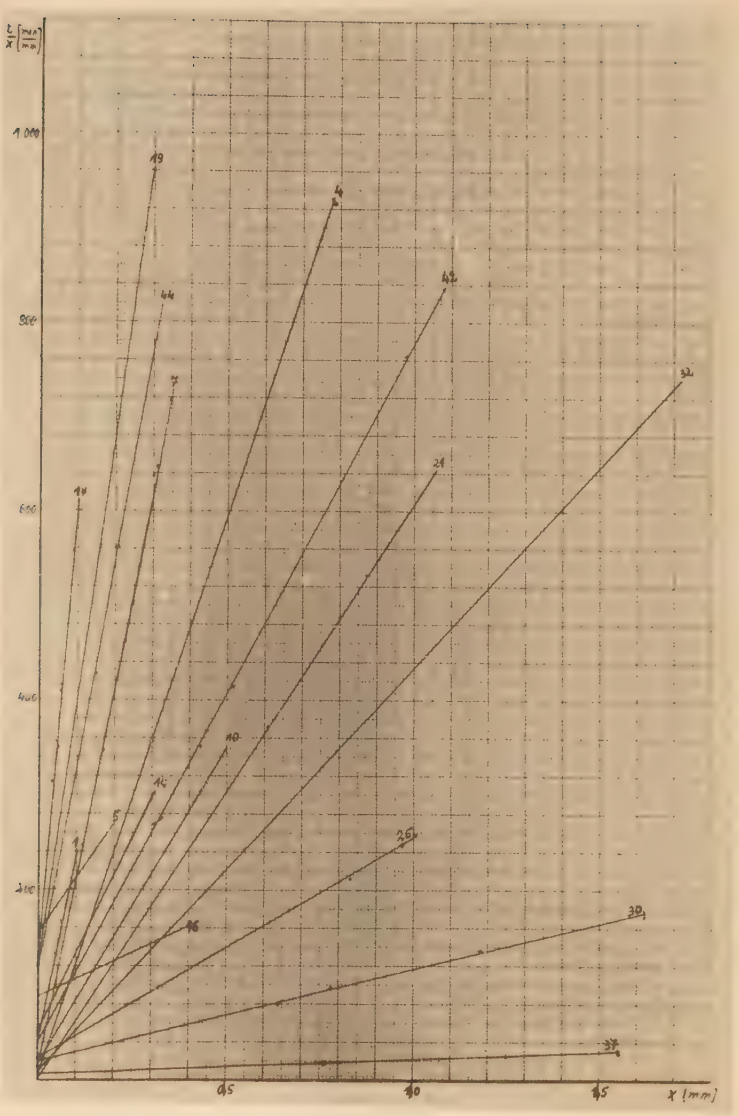


Graph. Darst.: 2

Abhängigkeit der Durchschlagszeit t von der Membrandicke x.

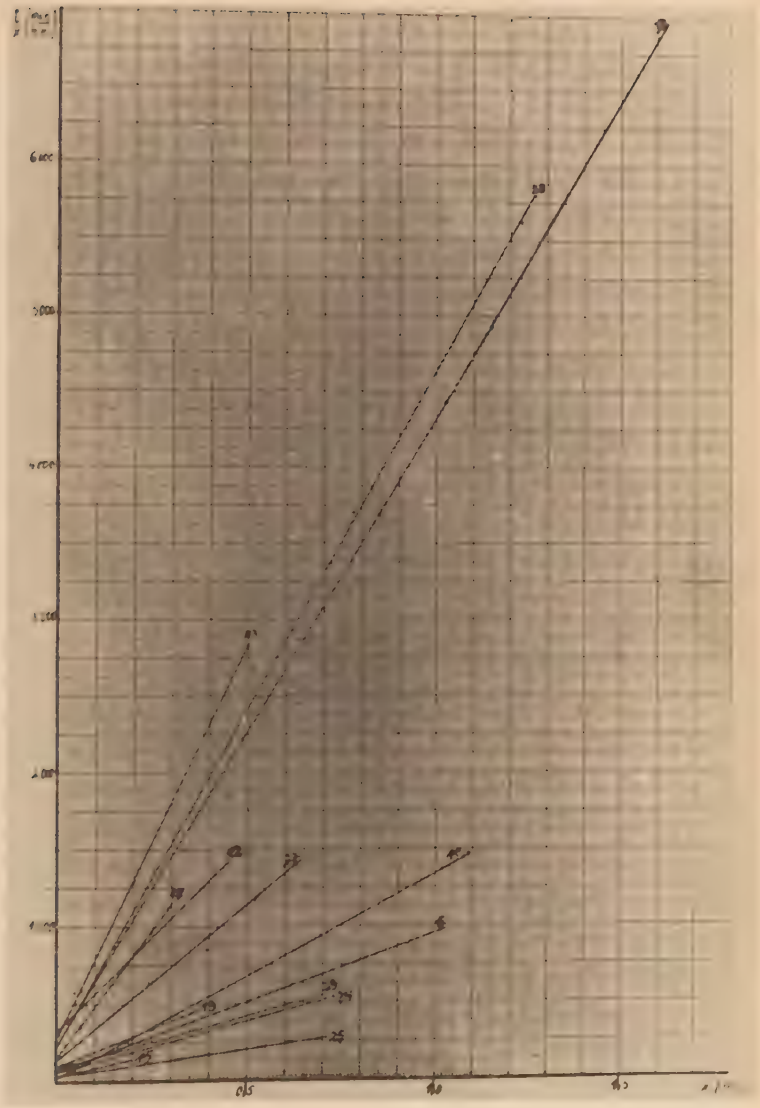
graph. Darst.: 3

Abhängigkeit der Durchschlagszeit t von der Membranstärke x.



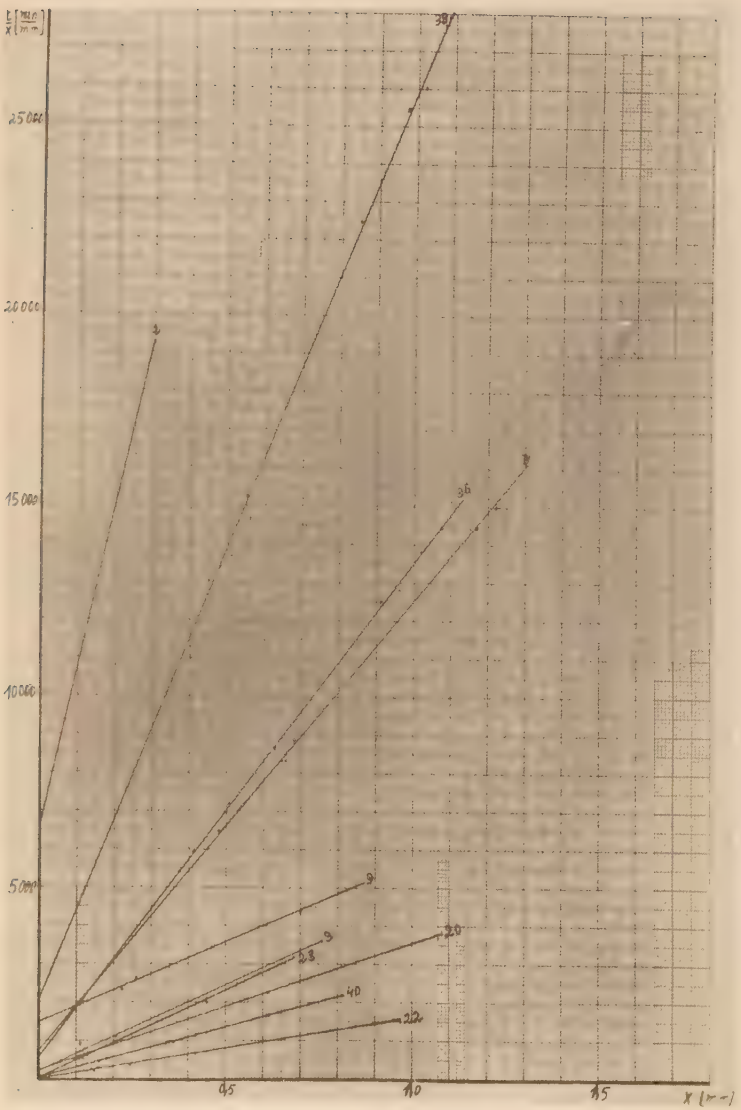
graph. Darst.: 4

Abhängigkeit der auf 1 mm reduzierten Durchschlagszeit $\frac{t}{x}$ von der Membranstärke x.



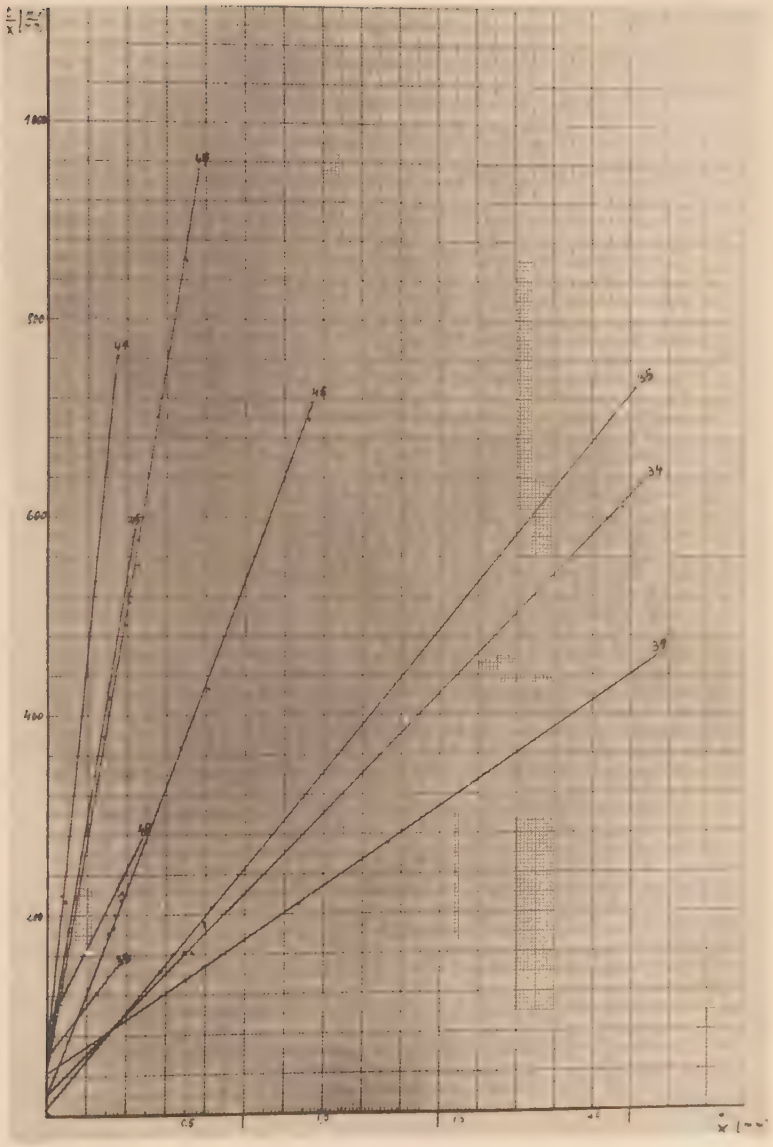
Graph. Darst.: 5

Abhängigkeit der auf 1 mm reduzierten Durchschlagszeit $\frac{t}{x}$ von der Membranstärke x.



graph. Darst.: 6

Abhängigkeit der auf 1 mm reduzierten Durchschlagszeit $\frac{t}{x}$ von der Membranstärke x.



graph. Darst.: 7

Abhängigkeit der auf 1 mm reduzierten Durchlagszeit $\frac{t}{x^2}$ von der Membranstärke x.

Für die Auswertung der Messergebnisse ist es jedoch günstiger, die auf Seite 13 angegebene Gleichung (18) zu verwenden, da diese Beziehung die Funktion einer Geraden darstellt und somit unter der Voraussetzung, dass R annähernd konstant ist, eine Extrapolation auf andere Membranstärken erlaubt.

Es wurde nun zunächst geprüft, inwieweit die Steigung m der Beziehung (18)

$$(19) \qquad m = \frac{1}{D} \cdot \left(\frac{1}{6} - \frac{2R}{\pi^2}\right)$$

bei unserer Messanordnung als konstant anzusehen war. Eine kurze Betrachtung der graphisch dargestellten Messwerte, wobei $\frac{t_o}{x_o}$ gegen x_o aufgetragen wurde, lehrt zunächst, dass es sich tatsächlich um Geraden handelt (siehe Seite 24-27), wenn man die Messfehler in Rechnung setzt. Der Achsenabschnitt der Kurven im Verhältnis zum ersten Glied $m \cdot x_o$ ist ferner so klein, dass man annehmen kann, $\frac{t_o}{x_o^2}$ = const. und daher R = const.

und erst recht der Anstieg m = const., da sich R in ihm nur mässig bemerkbar macht. Dies gilt für den Fall, dass man den Kurvenbereich zur Ermittlung von m nicht zu gross wählt.

Man kann jedoch nicht, wie Daynes [4] und Barrer [1-3] es bei der Gaspermeation konnten, R bei der Berechnung von D fortfallen lassen, da es zwar annähernd konstant, jedoch nicht vernachlässigbar klein ist. Aus einigen Zahlenbeispielen soll das soeben Gesagte erläutert werden und gleichzeitig die Art der Auswertung aufgezeigt werden. Formt man Gleichung (19) entsprechend um, so ergibt sich:

$$(20) \qquad D + \frac{2}{\pi^2 . m} \cdot e^{-\pi^2 \cdot D \frac{t_o}{x_o^2}} - \frac{2}{4\pi^2 . m} \cdot e^{-4\pi^2 \cdot D \frac{t_o}{x_o^2}} = \frac{1}{6m}$$

Schon das letzte hier aufgeführte Glied der Reihe ist im allgemeinen so klein, dass es vernachlässigt werden kann. Nur in Ausnahmefällen, und zwar dann, wenn der Anstieg m nur geringfügig von $\frac{t_o}{x_o^2}$ verschieden ist, muss es zur Korrektur berücksichtigt werden.

Durch Probieren wird der D-Wert ermittelt, der die Gleichung (20) erfüllt. In vielen Fällen führt schon der Ansatz $D \approx \frac{1}{9m}$ zum Ziel.

Zahlenbeispiele

1. Silikongummi 2675 (New-York-Hamburger Gummiwarenfabrik)

t_o [min]	x_o [mm]	$\frac{t_o}{x_o^2}\left[\frac{min}{mm^2}\right]$	$D\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	
7,75 (graph.)	0,50	31,0	$1,20.10^{-2}$	
14,5	0,76	25,45	$1,15.10^{-2}$	$m = 13,5 \frac{min}{mm^2}$
25,0	1,07	22,27	$1,10.10^{-2}$	

2. Polyäthylen-OT-1305-g (Hagedorn, Osnabrück)

t_o [min]	x_o [mm]	$\frac{t_o}{x_o^2}\left[\frac{min}{mm^2}\right]$	$D\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	
151	0,381	1040	$1,35.10^{-4}$	
206	0,463	962	$1,15.10^{-4}$	$m = 850 \frac{min}{mm^2}$
987	1,031	930	$1,10.10^{-4}$	

3. Viton A (New-York-Hamburger Gummiwarenfabrik)

t_o [min]	x_o [mm]	$\frac{t_o}{x_o^2}\left[\frac{min}{mm^2}\right]$	$D\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	
3436	0,34	29730	$4,90.10^{-6}$	
6435	0,48	27870	$4,45.10^{-6}$	$m = 24100 \frac{min}{mm^2}$
7450 (graph.)	0,50	29800	$4,95.10^{-6}$	

Am Beispiel des Polyäthylens OT-1305-g soll ferner erläutert werden, wie sich der Anstieg in den verschiedenen Bereichen der Kurve ändert. Nehmen wir für den Diffusionskoeffizienten den Wert

$$D = 1,15 \cdot 10^{-4} \ \frac{mm^2}{min}$$

als richtig an, so beträgt nach Gleichung (19) der Anstieg

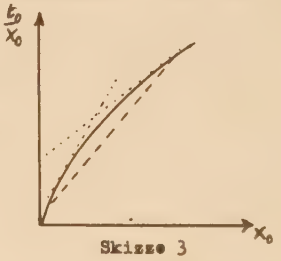
$$m = 903 \frac{min}{mm^2} \text{ ; für } \frac{t_o}{x_o^2} = 1040 \frac{min}{mm^2}$$

$$m = 835 \frac{min}{mm^2} \text{ ; für } \frac{t_o}{x_o^2} = 930 \frac{min}{mm^2} ,$$

d.h. m entfernt sich an den äussersten ausgewerteten Punkten um ca. 2-6% vom Mittelwert 850. Man wird an allen Beispielen bestätigt finden, dass die Kurve bei grossen Schichtdicken etwas flacher und bei kleinen etwas steiler ist, so dass die wahre Kurve so verläuft, wie es die folgende Skizze 3 übertrieben darstellt.

..... = oberer bzw. unterer Anstieg

———— = mittlerer Anstieg (angenommene Kurve)



Skizze 3

Benutzt man jetzt also extrapolierte $\frac{t_o}{x_o^2}$ - Werte zur Berechnung von D, so würden sich unter Umständen keine exakten D-Werte ergeben, weil die Kurve ausserhalb des Messbereiches steiler bzw. flacher verläuft. Der $\frac{t_o}{x_o^2}$ -Wert zur Berechnung von D wurde daher sicherheitshalber etwa in der Mitte des Messbereiches entnommen, und zwar nicht wie in den Beispielen einen willkürlichen Messpunkt, sondern einen graphisch ermittelten Wert, der ungefähr im Schwerpunkt des Messbereiches lag. Durch dieses Verfahren wird eine grössere Genauigkeit erzielt, als bei Benutzung einzelner Messpunkte; denn es wird der mittlere Anstieg eines Kurvenbereiches mit dem zugehörigen mittleren $\frac{t_o}{x_o^2}$ - Wert dieses Bereiches gekoppelt zur Berechnung von D verwendet. Man kommt so dem Idealfall, bei dem man m-Wert und $\frac{t_o}{x_o^2}$ -Wert aus einem Punkt entnimmt, am nächsten. Die Bestimmung von m erfordert aber naturgemäss mehrere Punkte. Als weiterer Beweis für die Richtigkeit der hier benutzten Auswertungsmethode kann noch die Tatsache herangezogen werden, dass, wenn man die experimentell ermittelten Werte für den Diffusionskoeffizienten D und der Sättigungskonzentration c_o in die abgeleitete Gleichung (15) einsetzt, sich ein Wert für n_o ergibt, der mit dem experimentell gefundenen weitgehend übereinstimmt.

Nach den durchgeführten Untersuchungen ist für n_o je nach der Grösse der Diffusionskoeffizienten ein Wert zu erwarten, der zwischen ca. $1,5 - 5 \cdot 10^{-5}$ g der hier benutzten Prüfsubstanz liegt (siehe Seite 18).

Aus den gemessenen Werten von D und c_o wurden für die folgenden Kunststoffe die angeführten n_o-Werte errechnet.

OT-1305-g	= $2,0 \cdot 10^{-5}$ g
V_{56}	= $2,9 \cdot 10^{-5}$ g
Silikongummi 2675	= $4,2 \cdot 10^{-5}$ g
Viton A	= $4,7 \cdot 10^{-5}$ g

Hierbei dürfte bestimmt der Wert für OT-1305-g und vielleicht der für die Folie V_{56} etwas zu klein sein, was darauf zurückzuführen ist, dass Polyäthylen in der benutzten Prüfsubstanz nicht ganz unlöslich ist und dadurch die Werte der Sättigungskonzentration c_o dieser beiden Folien bei der Bestimmung etwas zu klein gefunden wurden. Die Löslichkeit dieser beiden Kunststoffe in der benutzten Prüfsubstanz wurde wegen des stark toxischen Charakters dieser Verbindung nicht bestimmt.

Es soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Abweichungen der D-Werte in den Zahlenbeispielen weitgehend auf eine unexakte, willkürliche Auswertungsweise zurückgehen, die die zuletzt geschilderten Gedankengänge nicht miteinbezieht. Sie sollten nur die weitgehende, für die Auswertung ausreichende Konstanz von m belegen und im übrigen die maximalen, überhaupt denkbaren Abweichungen von D aufzeigen, die auf die Auswertungsmethode zurückgehen könnten.

Die unvermeidlichen Fehler, die in der Messmethode liegen, sind weit grösser, so dass die Auswertung als durchaus hinreichend zu betrachten ist.

Bei der Bestimmung der Durchschlagszeiten kann man als mittlere Fehler etwa das halbe Ableseintervall, etwa 3 Minuten, annehmen. Grössere Fehler ergeben sich jedoch bei der Schichtdickenmessung. Der Dickenmesser lieferte eine Genauigkeit von 0,01 mm, was je nach Stärke der Folie Abweichungen von 2 bis 20% ergibt, die sich mit 4 bis 40% in der Durchschlagszeit bemerkbar machen. Die Stärke einer Folie variiert an verschiedenen Stellen je nach Folie und Herstellungsart um 0,01 bis 0,05 mm. Nicht abschätzbar sind Fehler, die durch Risse, Wellen, Kratzer oder kleinste Luftbläschen bedingt sind, die vor allem bei trüben oder gefärbten Material nicht zu erkennen und keiner der direkten Messmethoden zugänglich sind. Unter diesen Umständen kann selbst bei mehrfacher Messung und Mit-

telwertbildung im allgemeinen mit keiner grösseren Genauigkeit der m-Werte als etwa 6-10% gerechnet werden. Dieser Fehler ist daher auch für den Diffusionskoeffizienten schon von der Messung her anzunehmen.

Es soll noch abgeschätzt werden, ob bei dieser Art der Messung wirklich das Ziel erreicht wurde, den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, ohne dass die Folie übermässig gesättigt und damit gequollen ist. Wir wollen zu diesem Zweck die Konzentration in der Mitte der Folie ($x = \frac{x_o}{2}$) bestimmen, die am Ende der Durchschlagszeit herrscht. Aus Gleichung (4) ergibt sich mit

$$t = t_o \quad \sin \pi \frac{x_o}{2x_o} = 1$$

$$x = \frac{x_o}{2} \quad \sin 2\pi \frac{x_o}{2x_o} = 0$$

und Vernachlässigung der weiteren äusserst kleinen Glieder:

$$(21) \qquad \frac{c}{2} = \frac{c_o \cdot \frac{x_o}{2}}{2x_o} - \frac{c_o}{\pi} \cdot e^{-\frac{\pi^2 \cdot Dt_o}{x_o^2}}$$

Der Wert $\frac{Dt_o}{x_o^2}$ schwankt bei den verschiedenen Folien im Bereich von 0,10 - 0,14. Macht man den Ansatz $\frac{D.t_o}{x_o^2} \approx 0,12$ so ergibt sich:

$$\frac{c}{2} = \frac{c_o}{4} - \frac{c_o}{\pi} \cdot 0,31$$

$$c = 2c_o\left(\frac{1}{4} - \frac{0,31}{\pi}\right)$$

$$c \approx 0,3\ c_o$$

Zu erwarten ist in der Mitte der Schicht im stationären Zustand $c = 0,5\ c_o$. Bei Ende der Messung sind also in der Mitte erst 60% der Konzentration, die im stationären Fall vorhanden wären.

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde eine grössere Anzahl von Kunststoffen vermessen. Die dabei erhaltenen Durchbruchszeiten sind in Form von Tabellen im Experimentellen Teil dieser Arbeit angeführt (siehe Seite 63-75).

Aus den dort angegebenen Werten wurde in der gleichen Art, wie bereits beschrieben, der Anstieg m bestimmt und daraus dann der Diffusionskoeffizient D berechnet (siehe Seite 79). Zur besseren Übersicht wurden die dabei erhaltenen Werte zu Tabellen zusammengefasst.

In diesen Aufstellungen (siehe Tabellen 2-5) ist neben der laufenden Nummer, die mit der in den Tabellen 12-24 benutzten übereinstimmt und die auch zur Kennzeichnung der Kurven in den graphischen Darstellungen 1 - 7 verwendet wurde, der Handelsname des Kunststoffes und in der nächsten Spalte sein chemischer Aufbau mit der in Klammern gesetzten Kennziffer die zur Kennzeichnung in den Tabellen 12-24 verwendet wurde, angegeben. In der vierten Spalte der Tabellen werden Angaben über den Weichmacher- bzw. Füllstoffgehalt der vermessenen Folien gemacht. Hierbei bedeutet ein - , dass die Folie weichmacherfrei und ein + -Zeichen, dass die Folie weichmacherhaltig ist. Konnten genauere Angaben über die Zusammensetzung des Kunststoffes erhalten werden, so wurde der Prozentgehalt des Weichmachers oder die Art des benutzten Füllstoffes angegeben. Der aus den graphischen Darstellungen 4 - 7 entnommene Anstieg m ist in der fünften Spalte angeführt. Die folgende Spalte gibt den aus den Messwerten berechneten Diffusionskoeffizienten für eine Membranstärke von 0,5 mm an. Handelt es sich hierbei um einen extrapolierten Wert, so ist im folgenden noch der Diffusionskoeffizient mit der zugehörigen Stärke x angegeben, der sich ergibt, wenn man bei der Berechnung von D ungefähr den Schwerpunkt der vermessenen Stärken (siehe auch Seite 30) zu Grunde legt.

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Kunststoff: Name	Kunststoff: Chemischer Aufbau	Weichmacher- bzw. Füllstoffgehalt	m $\left[\frac{min}{mm^2}\right]$	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	$D_{(x\ mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	x [mm]
1	Makrolon	Polykohlensäureester des 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propans (11)	-	1840	$4,5.10^{-5}$	$7,0.10^{-5}$	0,08
2	Durethan BK 40F	ε-Aminocaprolactam (12)	-	43000	$2,9.10^{-6}$	$3,5.10^{-6}$	0,20
3	V_{56}	Niederdruckpolyäthylen (211)	-	4440	$2,1.10^{-5}$	$2,4.10^{-5}$	0,35
4	Lupolen H	Hochdruckpolyäthylen (212)	-	1160	$6,8.10^{-5}$	-	-
5	Trolen-Feinfolie	Hochdruckpolyäthylen (212)	-	630	$2,2.10^{-4}$	$2,6.10^{-4}$	0,10
6	OT-1305-g	Hochdruckpolyäthylen (212)	-	850	$1,3.10^{-4}$	-	-
7	Paraffen	Gemisch aus Hoch- u. Niederdruckpolyäthylen (213)	-	1915	$4,1.10^{-5}$	$5,1.10^{-5}$	0,25
8	Hostalen PPH	Isotaktisches Polypropylen (214)	-	11750	$8,5.10^{-6}$	$7,0.10^{-6}$	1,00
9	Oppanol B 200	Polyisobutylen (215)	-	4255	$3,5.10^{-5}$	-	-
10	Styroflex T	Polystyrol (216)	-	675	$1,1.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$	0,40
11	SD-1515-U	Mischpolymerisat aus Styrol und Butadien (217)	-	1240	$4,5.10^{-5}$	-	-
12	Luvican M 170	Polyvinylcarbazol (218)	-	2540	$4,6.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$	0,30

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Kunststoff Name	Chemischer Aufbau	Weichmacher- bzw. Füllstoffgehalt	m $\left[\frac{min}{mm^2}\right]$	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	$D_{(x\ mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	x [mm]
13	Guttagena T_{33}	Polyvinylchlorid (221)	+	1150	$8,1.10^{-5}$	$8,5.10^{-5}$	0,25
14	Guttagena T_{42}	Polyvinylchlorid (221)	$> T_{33}$	830	$1,2.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$	0,20
15	Guttagena T_{140}/T_{54}	Polyvinylchlorid (221)	$> T_{42}$	570	$1,7.10^{-4}$	$2,4.10^{-4}$	0,15
16	Guttagena T_{135}/T_{62}	Polyvinylchlorid (221)	$> T_{140}/T_{54}$	150	$1,1.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	0,25
17	Suprotherm UG	Polyvinylchlorid (221)	-	4440	$1,9.10^{-5}$	$3,1.10^{-5}$	0,08
18	Genotherm UG Type 100	Polyvinylchlorid thermisch nachbehandelt (221)	-	3410	$2,5.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$	0,15
19	Genotherm UG Type 202	Polyvinylchlorid thermisch nachbehandelt (221)	-	2870	$3,1.10^{-5}$	$3,7.10^{-5}$	0,25
20	Vestolit GN	Polyvinylchlorid (221)	-	3233	$3,3.10^{-5}$	$3,3.10^{-5}$	0,80
21	Vestolit GK	Polyvinylchlorid (221)	25%	605	$1,2.10^{-4}$	$9,6.10^{-5}$	0,85
22	Rhenoflex	Nachchloriertes Polyvinylchlorid (222)	-	1550	$3,5.10^{-5}$	-	-
23	Hostalit CAM	Vinylchlorid-Vinylacetat-Maleinsäuremisch-polymerisat (223)	-	670	$1,5.10^{-4}$	-	-
24	Oppanol C	Polyvinyläther (23)	-	595	$1,9.10^{-4}$	-	-
25	Mowilith 30	Polyvinylacetat (241)	-	338	$3,3.10^{-4}$	-	-

Tabelle 4

Lfd. Nr.	Kunststoff Name	Chemischer Aufbau	Weichmacher- bzw. Füllstoffgehalt	m $\left[\frac{min}{mm^2}\right]$	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	$D_{(x\ mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	x [mm]
26	Propiofan 5 D	Polyvinylpropionat (242)	-	239	$4,3.10^{-4}$	-	-
27	Pioloform F	Polyvinylformal (243)	-	1975	$5,3.10^{-5}$	$6,1.10^{-5}$	0,30
28	Pioloform BW	Polyvinylbutyral (244)	-	4460	$1,6.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	0,35
29	Plexiglas M 279	Polymethacrylester (253)	-	4357	$2,3.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$	1,00
30	Naturkautschuk 2193	Isoprenpolymerisat (31)	wenig ZnO	96	$1,5.10^{-3}$	$1,2.10^{-3}$	1,00
31	Buna 2206	Butadienpolymerisat (32)	Ruß + ZnO	184	$7,6.10^{-4}$	$6,4.10^{-4}$	1,00
32	Perbunan 2397	Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat (33)	Ruß+SiO_2 +ZnO	425	$1,7.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	1,00
33	Butylkautschuk 2556	Isopren-Isobutylen-Mischpolymerisat (34)	Ruß+ZnO	4050	$2,5.10^{-5}$	$2,1.10^{-5}$	1,00
34	Neoprene-W-Mischung	Chloropren-Polymerisat (35)	MgO+ZnO	278	$4,0.10^{-4}$	$3,1.10^{-4}$	1,40
35	Neoprene-WRT-Mischung	Chloropren-Polymerisat (35)	MgO+ZnO	340	$2,5.10^{-4}$	$2,0.10^{-4}$	1,30
36	Thiokautschuk 2958	Organisches Polysulfid (36)	Ruß+ZnO	12860	$7,1.10^{-6}$	-	-
37	Silikongummi 2675	Polysiloxan (37)	-	13,5	$1,2.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	1,07
38	Viton A 2857	Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Mischpolymerisat (38)	Ruß+MgO	24100	$5,0.10^{-6}$	-	-

Tabelle 5

Lfd. Nr.	Kunststoff		Weichmacher- bzw. Füllstoffgehalt	m $\left[\frac{min}{mm^2}\right]$	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	$D_{(x\ mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	x [mm]
	Name	Chemischer Aufbau					
39	Hypalon-20-Mischung	Chlorsulfoniertes Polyäthylen (39)	MgO	440	$2,5.10^{-4}$	$3,2.10^{-4}$	0,20
40	Pergut S 40	Chlorkautschuk (41)	-	2570	$3,2.10^{-5}$	-	-
41	Stox Acetatfolie Type SVL	Sekundäres Zelluloseacetat (42)	~17%	2650	$3,1.10^{-5}$	$4,4.10^{-5}$	0,15
42	CA-1019-g	Sekundäres Zelluloseacetat (42)	~25%	750	$1,3.10^{-4}$	-	-
43	Stox Acetatfolie Type SKON	Zellulosetriacetat (43)	-	5140	$1,9.10^{-5}$	$2,3.10^{-5}$	0,25
44	Stox Acetatfolie Type SK 30	Zellulosetriacetat (43)	+	2140	$4,6.10^{-5}$	$6,8.10^{-5}$	0,10
45	Stox Acetobutyrat Type SKBW	Zelluloseacetobutyrat (44)	wenig +	1750	$4,5.10^{-5}$	$5,8.10^{-5}$	0,20
46	ACB-1089-g	Zelluloseacetobutyrat (44)	~10%	730	$9,4.10^{-5}$	-	-
47	Äthylzellulose	Äthylzellulose (45)	-	1690	$4,2.10^{-5}$	$5,4.10^{-5}$	0,25
48	Benzylzellulose	Benzylzellulose (46)	-	562	$2,3.10^{-4}$	$2,7.10^{-4}$	0,20

VI. Abhängigkeit zwischen Aufbau des Kunststoffes und Diffusionskoeffizienten

Zur Beantwortung der Frage, ob und in welcher Form gesetzmässige Beziehungen zwischen der Konstitution bzw. dem Aufbau eines Kunststoffes und seines Diffusionsverhaltens bestehen, sind vergleichende Untersuchungen einer möglichst grossen Anzahl von Messergebnissen erforderlich, die mit Kunststoffen erhalten werden, dessen Aufbau genau definiert ist.

Für die durchgeführten Untersuchungen standen nur grosstechnisch hergestellte Produkte, die in vielen Fällen einen Weichmacher-, Füllstoff-, Stabilisator- oder Verarbeitungshilfsmittelzusatz enthielten, zur Verfügung. Ausserdem sind die Fertigprodukte noch teilweise einer thermischen oder mechanischen Nachbehandlung unterzogen worden, die vom Hersteller nicht immer in Erfahrung zu bringen war, wodurch ebenfalls Änderungen des Kunststoffaufbaues bedingt sein könnten.

Von der Vielzahl der vermessenen Kunststoffolien sollen deshalb in diesen vergleichenden Betrachtungen nur diese berücksichtigt werden, von denen bekannt ist, dass es sich um reine Stoffe handelt oder deren Zusatzstoffe vom Hersteller mitgeteilt wurden. Angaben darüber sind in den Tabellen 2-5 (Weichmacher- bzw. Füllstoffgehalt) angeführt.

a.) Vergleich der Messergebnisse untereinander

Hierfür bieten sich eine Reihe von verschiedenen Möglichkeiten an.

Bei unseren Messungen wurde die Durchbruchszeit der Prüfsubstanz von mindestens zwei verschiedenen Stärken einer Folie bestimmt. Die gemessene Abhängigkeit einer Membran von ihrer Stärke lässt sich graphisch darstellen (siehe graphische Darstellungen 1-3), und man könnte dann durch Vergleich der so erhaltenen mehr oder weniger gekrümmten Parabelabschnitte untereinander Aussagen machen. Es treten jedoch bei Kunststoffen, die ein ähnliches Diffusionsverhalten besitzen, sehr oft Überschneidungen ihrer Messkurven auf (siehe z.B. graphische Darstellung 1, die Kurven 14 und 23 oder 15 und 16), wodurch eine Auswertung schwierig wird.

Günstiger ist es, die Messergebnisse graphisch so darzustellen, dass man den Quotient aus Durchbruchszeit und Stärke $\frac{t}{x}$ gegen die Membranstärke x (siehe graphische Darstellungen 4-7) aufträgt. Da es sich um Geraden handelt, ist hier eine Extrapolation der Durchbruchszeit auf eine andere Membranstärke in gewissen Grenzen (siehe Seite 28) ohne weiteres durchführbar.. Nachteilig ist jedoch bei dieser wie auch bei der vorhergeschilderten Aus-

wertungsart die Vernachlässigung des Achsenabschnittes, den die Kurven auf der y-Achse abschneiden. Denn die Durchschlagszeit, die man auf diese Art untereinander vergleicht, ist ja nicht nur die Zeit, die der Stoff zum Durchwandern der einzelnen Stärken benötigt, sondern sie enthält u.a. auch die Zeit, die der diffundierende Stoff zum Ein- oder Austreten aus der Membran benötigt. Dieser Anteil der sich im Achsenabschnitt bemerkbar macht, dürfte aber bei den verschiedenen Stoffen verschieden gross sein.

Für vergleichende Untersuchungen, die den Zweck verfolgen, irgendwelche Abhängigkeiten zwischen unseren Messergebnissen und der Konstitution des Kunststoffes aufzuzeigen, ist es erforderlich, aus den Messergebnissen berechnete Kennzahlen untereinander zu vergleichen, die nur die Diffusionsgeschwindigkeiten in den vermessenden Stoffen ausdrücken. Eine derartige Kennzahl ist der Diffusionskoeffizient D . Dieser ist jedoch in unserem Fall, bei dem sich die Messungen meist auf die Anlaufperiode erstreckten, nicht wie bei Daynes [4] und Barrer [1-3] $\frac{1}{6m}$ (siehe Seite 20), sondern $\frac{1}{m} \cdot (\frac{1}{6} - \frac{R}{\pi^2})$, wobei R eine Reihe darstellt, deren Berücksichtigung infolge der kurzen Durchbruchszeiten erforderlich wird.

Eine Vernachlässigung von R bei der Berechnung von D ermöglicht auch nicht "qualitative" Aussagen zu machen, da die Messergebnisse bzw. der Anstieg m im Falle der Messung in der Anlaufperiode von Stoff zu Stoff mit einem anderen Umrechnungsfaktor umgeformt werden muss.

Als Beleg hierfür sei die folgende Tabelle 6 angeführt, aus der ersichtlich ist, dass sich die Reihenfolge der Kennzahlen ändern kann, wenn man einmal einfach mit $\frac{1}{6m}$ und das andere Mal D exakt mit der Gleichung (20) berechnet. Bei vergleichenden Untersuchungen würde man so unweigerlich zu falschen Ergebnissen gelangen.

Tabelle 6

Reihenfolge	lfd.Nr. in Tab.2-5	$\frac{1}{6m}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	lfd.Nr. in Tab.2-5	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$
1.	2	$3,9.10^{-6}$	2	$2,9.10^{-6}$
2.	38	$6,9.10^{-6}$	38	$5,0.10^{-6}$
3.	36	$1,3.10^{-5}$	36	$7,1.10^{-6}$
4.	8	$1,4.10^{-5}$	8	$8,5.10^{-6}$
5.	43	$3,2.10^{-5}$	28	$1,6.10^{-5}$
6.	28	$3,7.10^{-5}$	43	$1,9.10^{-5}$

Da eine Abhängigkeit zwischen der Membranstärke und der Grösse des Diffusionskoeffizienten besteht, wurde in der vorangehenden Tabelle 6 zum Vergleich der Diffusionskoeffizient für eine Membranstärke von 0,5 mm angegeben. Diesen Wert erhält man, wenn man bei der Berechnung von D (siehe Experimenteller Teil IX) die graphisch ermittelte Durchbruchszeit für eine Stärke von 0,5 mm zu Grunde legt. Da er für viele Folien ungefähr den Schwerpunkt (siehe Seite 30) der vermessenen Membranstärken darstellt, wird er im folgenden bei den vergleichenden Untersuchungen ausschliesslich benutzt.

b.) Allgemeine Regeln für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Aufbau des Kunststoffes

Von verschiedener Seite wurden bereits Untersuchungen bei Kunststoffen über die konstitutionsbedingten Abhängigkeiten des Permeations- bzw. Diffusionskoeffizienten angestellt.

F.H. Müller [25] konnte mit Durchlässigkeitsmessungen, die er mit Edelgasen bei verschiedenen Kunststoffen durchführte, beweisen, dass in Kunststoffen Zwischenräume über 3,5 Å kaum vorhanden sind. Derartig kleine Räume dürften aber in der Kunststoffstruktur keinen festen Platz mehr haben, sondern sie werden sich infolge der Wärmebewegungen der Molekülsegmente immer nur zeitweilig bilden und dann wieder verschwinden.

Da aber die möglichen Wärmebewegungen der Molekülsegmente direkt von der Konstitution und der Anordnung der Moleküle im Kunststoff abhängig sind, muss die Durchlässigkeit auch von der Konstitution abhängig sein, da ja im Falle grosser Segmentbewegungen auch eine grosse "Spaltbildung" und somit eine grosse Durchlässigkeit zu erwarten wäre.

Es zeigt sich, dass Konstitutionsänderungen, die die Wärmebewegungen der Segmente verringern bzw. vergrössern, auch eine Verringerung bzw. Vergrösserung der Durchlässigkeitswerte hervorrufen.

Starke Anziehungskräfte der polymeren Moleküle untereinander führen zu einen besonders festen Zusammenhalt, wodurch der Austausch der im Kunststoff gelösten Moleküle infolge von Platzwechselvorgängen zwischen den einzelnen Segmenten der polymeren Moleküle behindert wird. Derartige Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten wurden von verschiedener Seite [20,52,53,70] bei vergleichenden Untersuchungen aufgefunden.

Bei kristallinen Stoffen, wie sie vor allem die stark kristallinen Metalle darstellen, wurde im allgemeinen eine völlige Undurchlässigkeit beobachtet,

wenn man von dem Durchgang des besonders kleinen Wasserstoffmoleküls in einigen Fällen absieht. Ähnliches ist auch für die kristallinen Anteile verschiedener Kunststoffe zu erwarten. Nach F.H. Müller [25] ist in diesen Bereichen bei Kunststoffen eine Diffusion nicht möglich, sondern diese Stellen müssen von den diffundierenden Molekeln umgangen werden. Für viele Kunststoffe sind derartige Beziehungen zwischen dem Gehalt an kristallinen Anteilen und der Durchlässigkeit in der Literatur [53,54,55,56,57] angegeben.

In einer sehr ausführlichen Arbeit über das Feuchtigkeitsverhalten von Kunststoffen konnte Morgan[53] beweisen, dass Stoffe mit niedrigen Durchlässigkeitswerten eine symmetrische Struktur besitzen. Diese symmetrischen Moleküle, wie z.B. Polyäthylen oder Polytetrafluoräthylen ermöglichen nach seiner Ansicht eine straffere Anordnung der Moleküle untereinander.

Durch die Einführung von Seitenketten tritt eine Auflockerung der Kunststoffstruktur ein, wodurch Platzwechselvorgänge erleichtert und damit die Durchlässigkeit erhöht wird [53,58,70].

Eine zunehmende Vernetzung der Moleküle untereinander führt zu einem besonders straffen Zusammenhalt und verkleinert damit die Beweglichkeit der Molekülsegmente, wodurch Platzwechselvorgänge im Kunststoff erschwert werden, was zwangsläufig zu einer Verkleinerung der Durchlässigkeit führen muss [24,59,60,61,62].

Der in die Kunststoffe eingelagerte Weichmacher führt allgemein zu einer Vergrösserung der Durchlässigkeit, da er die Abstände der polymeren Moleküle vergrössert und zudem noch eine zusätzliche Diffusion im Weichmacher möglich ist [20,21,23,24]. Eine Weichmacherwirkung können jedoch auch Dämpfe oder Flüssigkeiten besitzen, die bei dem Kunststoff eine starke Quellung hervorrufen. Bei der Permeation von Wasser wurde dieses vielfach beobachtet [26,58,63,64,65]. Stoffe, die nur sehr wenig von der diffundierenden Substanz aufnehmen oder nach der Aufnahme keine Quellungserscheinungen zeigen, ändern ihre Durchlässigkeit nicht [63] oder zeigen sogar eine Verringerung ihrer Durchlässigkeitswerte [58]. Die Verringerung wird damit erklärt, dass die eingelagerten Moleküle die Diffusionswege blockieren.

Eine Anwesenheit von hydrophilen Gruppen führt bei Wasser zu einer Erhöhung der Durchlässigkeit [53]. Da die durchlässigkeitserhöhende Wirkung dieser Substituenten auf eine Erhöhung der Löslichkeit von Wasser in der Folie

zurückzuführen ist, dürfte die Anwesenheit hydrophober Substituenten die Durchlässigkeit für hydrophobe Substanzen erhöhen. Das Molekulargewicht des Kunststoffes wirkt sich im allgemeinen nicht auf die Durchlässigkeit aus [53], da ja die die Durchlässigkeit bedingenden Bewegungen der Molekülsegmente nicht vom Molekulargewicht abhängig sind. Es sind jedoch auch Ausnahmen beobachtet worden [66].

Eine zusammenfassende Übersicht über die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von Gasen und Dämpfen von dem Aufbau des Kunststoffes wird von Buchner [27] und Moll [11] gegeben. N. Buchner konnte ausserdem dort anhand ausführlicher Literaturbetrachtungen beweisen, dass Diffusionsvorgänge in Kunststoffen ausschliesslich in Form einer "Lösungsdiffusion" ablaufen.

c.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der kristallinen Struktur des Kunststoffes

Im kristallinen Zustand sind die Bewegungen der Molekülsegmente sehr stark behindert, so dass die für ein Voranschreiten der "Lösungsdiffusion" erforderlichen Platzwechselvorgänge nur sehr schwer oder überhaupt nicht stattfinden können.

Wie schon von verschiedener Seite festgestellt wurde, verlaufen die Diffusionsvorgänge nur in den amorphen Bereichen [25,53-57], wobei kristalline Bezirke des Kunststoffes von den diffundierenden Stoffen umgangen werden müssen. Ein vollständig kristalliner Kunststoff müsste wie die stark kristallinen Metalle für alle Stoffe, die ein grösseres Molekül als Wasserstoff besitzen, vollkommen undurchlässig sein.

Bei unseren Messungen wurden Polyäthylene, welche einen unterschiedlichen kristallinen Aufbau besitzen, näher untersucht. Da sie alle, wenn man von den vereinzelten Kurzkettenverzweigungen des Hochdruckpolyäthylens absieht, den gleichen Aufbau besitzen, eignen sie sich gut für Vergleiche, mit denen eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom kristallinen Aufbau aufgezeigt werden soll. Die vermessenen Polyäthylene sind in der folgenden Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Lfd.Nr. aus Tab. 2	Name	Aufbau	Dichte $\left[\frac{g}{cm}\right]$	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	Kristallinität	P_{H_2O} $\left[\frac{g}{cm.h.Torr}\right]$
3	V_{56} a)	Niederdruckpolyäthylen	0,95	$2,1.10^{-5}$	sehr stark	$1,8.10^{-9}$ (30°C)
7	Paraffen b)	Gemisch aus Hoch- und Niederdruckpolyäthylen	0,93	$4,1.10^{-5}$	stark	-
4	Lupolen H c)	Hochdruckpolyäthylen	0,92	$6,8.10^{-5}$	mittelmässig	$2,2.10^{-9}$ (20°C)
6	OT-1305-g	Hochdruckpolyäthylen	-	$1,3.10^{-4}$	-	-
5	Trolen-Feinfolie d)	Hochdruckpolyäthylen	0,92	$2,2.10^{-4}$	-	-

Die in der vorangehenden Tabelle 7 gemachten Angaben über Dichte, Aufbau, Kristallinität und Wasserdurchlässigkeit sind aus den folgenden Broschüren entnommen worden:

a) "Folie V_{56} aus Niederdruck-Polyäthylen"; Merkblatt der Firma Kalle & Co. AG, Wiesbaden-Biebrich.

b) "Paraffen" ; Merkblatt des Polymer-Synthese-Werkes, Mühlheim a.d. Ruhr.

c) "Lupolen H" ; Merkblatt der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein.

d) "Trolen-Feinfolie" ; Merkblatt der Dynamit AG, Troisdorf Bez. Köln.

Wie aus der obigen Aufstellung ersichtlich, wird der Diffusionskoeffizient mit der Abnahme der kristallinen Anteile im Kunststoff laufend grösser. Die sich durch die Zunahme der amorphen Bereiche ergebende Auflockerung ist an der Dichteabnahme sehr gut zu erkennen.

Von den unter der laufenden Nr. 5 und 6 angegebenen Polyäthylenfolien waren von den Herstellern keine Angaben über Wasserdurchlässigkeit oder den kristallinen Aufbau zu erhalten. Es ist möglich, dass die beiden Folien noch amorpher als die Lupolen H - Folie (lfd. Nr. 4) sind, womit der grosse Diffusionskoeffizient erklärt wäre.

Nach Arbeiten von Lasoski und Cobbs [56] gilt für die Wasserpermeation bei Polyäthylen angenähert die Beziehung $P = P_a \cdot X_a$, wobei P_a die Permeabilität der amorphen Bereiche und X_a den vorhandenen Bruchteil an Amorphen ausdrückt.

Ein Vergleich der in Tabelle 7 angegebenen Permeationskoeffizienten für Wasserdampf und der Diffusionskoeffizienten, die bei Verwendung unserer Prüfsubstanz erhalten wurden, zeigt, dass beide sich mit dem kristallinen Anteil gleichsinnig ändern.

Betrachtet man die gemessenen und auf eine Stärke von 0,5 mm extrapolierten Diffusionskoeffizienten $D_{(0,5mm)}$ in den Tabellen 2-5, so zeigt sich, dass der unter der lfd. Nr. 2 angeführte Kunststoff, das Durethan BK 40 F, ein monomerenfreies Polyamid, auf der Basis von ε-Aminocaprolactam von allen vermessenen Kunststoffen den kleinsten Diffusionskoeffizienten ($2{,}9 \cdot 10^{-6}$ $\frac{mm^2}{min}$) besitzt.

Polyamide, wie das vermessene Durethan, stellen hochkristalline Verbindungen dar, die erwartungsgemäss eine sehr geringe Durchlässigkeit haben müssten. Es zeigt sich jedoch, dass die Polyamide eine sehr hohe Wasserdurchlässigkeit ($\sim 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ g . cm^{-1} . h^{-1} . $Torr^{-1}$) besitzen. Dies wird durch die in die Kohlenwasserstoffkette eingebauten, hydrophilen -NH-CO-Gruppen bedingt, die eine starke Wasseraufnahme des Polyamids ermöglichen. Die Sättigungskonzentration dieser Stoffe liegt bei einer Temperatur von 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% bei 10-12% Wasser.+)

+) Angaben sind in der Broschüre "Durethan", die von den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, herausgegeben wurde, entnommen.

Bei nichthydrophilen Stoffen, wie bei unserer Prüfsubstanz, dürften die vielen hydrophilen -NH-CO-Gruppen nur eine sehr geringe Sättigungskonzentration der diffundierenden Substanz im Kunststoff zulassen, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit wegen der geringen Konzentrationsunterschiede sehr gering wirken. Ausserdem käme noch die D-verkleinernde Wirkung der kristallinen Anteile hinzu. Es wäre ausserdem auch denkbar, dass die Feuchtigkeit, die das Polyamid während der Messung aus der Indikatorflüssigkeit aufgenommen hat, die Diffusionswege für die Prüfsubstanz blockiert. In Wirklichkeit dürfte der kleine Diffusionskoeffizient von Durethan BK 40 F durch die gleichzeitige Wirkung der soeben geschilderten Effekte bedingt sein.

d.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von den Seitenketten der Makromoleküle

Die Einführung von Seitenketten in ein Makromolekül führt zu einer Auflockerung der Kunststoffstruktur, wodurch die Behinderung der Molekülsegmente verringert wird, und somit Platzwechselvorgänge von im Kunststoff gelösten Substanzen begünstigt werden.

Betrachtet man die Änderung des Diffusionskoeffizienten (siehe Tab. 2-5) in Abhängigkeit von der Kettenlänge, so ergibt sich folgendes Bild.

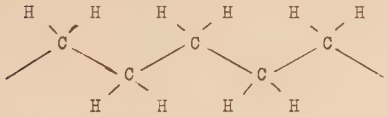
Tabelle 8

Lfd. Nr. (Tab.2-5)	Kunststoff	Aufbau	Seitenkette	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	P_{H_2O} $\left[\frac{g}{cm.h.Torr}\right]$	
3	V_{56}	Niederdruckpolyäthylen	ohne	$2,1.10^{-5}$	$1,8.10^{-9}$	+) a)
20	Vestolit GN	Polyvinylchlorid	Chlor	$3,3.10^{-5}$	$\sim 6,5.10^{-9}$	.)
8	Hostalen PPH	Isotaktisches Polypropylen	Methylgruppe	$8,5.10^{-6}$	-	
9	Oppanol B 200	Polyisobutylen	2 Methylgruppen	$3,5.10^{-5}$	$\sim 1,5.10^{-9}$	.)
4	Lupolen H	Hochdruckpolyäthylen	längere oder kürzere Seitenketten	$6,8.10^{-5}$	$2,2.10^{-9}$	x) b)
10	Styroflex T	Polystyrol	Phenylrest	$1,1.10^{-4}$	$3,3.10^{-8}$	x) c)
24	Oppanol C	Polyvinyläther	Äthergruppe	$1,9.10^{-4}$	-	
25	Mowilith 30	Polyvinylacetat	Essigsäurerest	$3,3.10^{-4}$	$\sim 3.10^{-7}$	.)
26	Propiofan 5D	Polyvinylpropionat	Propionsäurerest	$4,3.10^{-4}$	-	

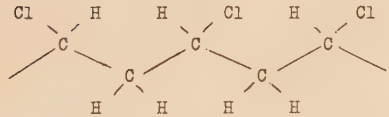
+) Wasserdurchlässigkeit bei 30°C
.) Wasserdurchlässigkeit bei 25°C
x) Wasserdurchlässigkeit bei 20°C

a) Siehe Seite 43
b) Siehe Seite 43
c) "Styroflex" ; Merkblatt der Norddeutschen Seekabelwerke AG., Nordenham/O.

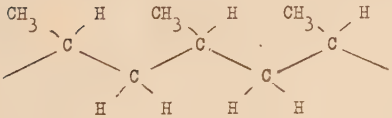
Zur besseren Übersicht werden die schematischen Strukturformeln der in Tabelle 8 angeführten Verbindungen im folgenden angegeben.



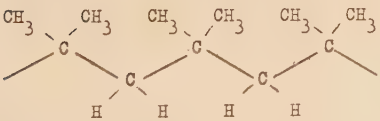
Niederdruckpolyäthylen



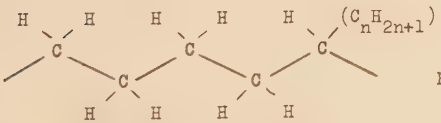
Polyvinylchlorid



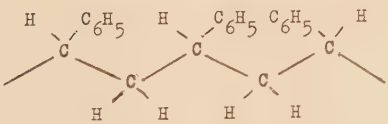
Isotaktisches Polypropylen



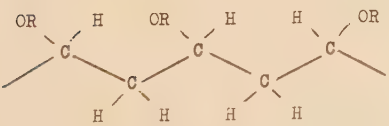
Polyisobutylen



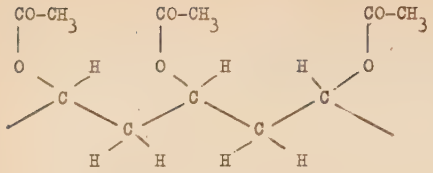
Hochdruckpolyäthylen



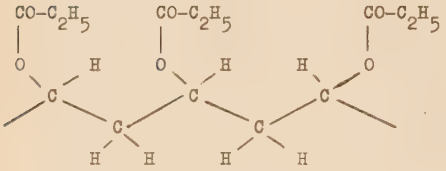
Polystyrol



Polyvinyläther



Polyvinylacetat



Polyvinylpropionat

Die mit ihren schematischen Strukturformeln vorangehend angeführten Kunststoffe besitzen alle ein gewinkeltes Kohlenwasserstoffskelett, das, wenn man von den Polyäthylenen (lfd. Nr. 3 und 4) absieht, an jeden zweiten Kohlenstoffatom substituiert ist. Die Substituenten sind dabei bei jedem Stoff von anderer Grösse und einige auch hydrophil.

Betrachtet man die Diffusionskoeffizienten der in Tabelle 8 angegebenen Kunststoffe, so zeichnet sich das isotaktische Polypropylen durch einen besonders kleinen Diffusionskoeffizienten ($8{,}5 \cdot 10^{-6}\ \frac{mm^2}{min}$) aus. Nach Natta [67] sind aber isotaktische Polymere stark kristallin. In diesem Zustand ist aber, wie bereits oben erläutert wurde, infolge der Behinderung der Molekülsegmentbewegungen die Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering.

Ein weiteres Molekül hoher Ordnung ist das Niederdruckpolyäthylen (lfd.Nr. 3), das sich aufgrund der hohen Symmetrie leicht in ein Kristallgitter einbauen lässt, so dass auch hier die diffusionshemmenden kristallinen Bereiche sehr stark vertreten sind, und ein sehr kleiner Diffusionskoeffizient ($2{,}1 \cdot 10^{-5}\ \frac{mm^2}{min}$) resultiert.

Weniger symmetrisch aufgebaut sind Polyvinylchlorid (lfd.Nr. 20) und Hochdruckpolyäthylen (lfd. Nr. 4), die infolge der Herstellungsbedingungen mehr oder weniger langkettige Seitenketten enthalten, wodurch eine weitere Auflockerung der Struktur und nur noch schlecht ein Einbau in ein Kristallgitter möglich ist. Hochdruckpolyäthylen und Polyvinylchlorid besitzen nur noch geringere kristalline Bereiche.

Für Polyisobutylen (lfd. Nr. 9) wäre aufgrund des stark symmetrischen Aufbaues ein ähnlich kleiner Diffusionskoeffizient wie für das isotaktische Polypropylen (lfd. Nr. 8) zu erwarten. Wie jedoch röntgenographische Untersuchungen zeigen, besitzt Polyisobutylen eine andere Feinstruktur als Polyäthylen, Polyvinylchlorid oder isotaktisches Polypropylen. Es besitzt nach Untersuchungen von Fuller, Baker [68] und K.H. Meyer [69] wohl auch eine gewinkelte Struktur, die aber spiralförmig aufgewunden ist.

Von Styrol (lfd. Nr. 10) bis Polyvinylpropionat (lfd. Nr. 26) ergibt sich durch das laufende Grösserwerden der Seitenketten eine weitere Auflockerung der Kunststoffstruktur und damit ein immer grösserwerdendes D.

Die zu erwartende, den Diffusionskoeffizienten verkleinernde Wirkung der hydrophilen Seitenketten bei den Kunststoffen mit den lfd. Nr. 24, 25 und 26 ist hier nicht erkennbar.

Eine analoge Wirkung der Seitenkettenlänge auf D ist auch bei der in Tabelle 5 (lfd. Nr. 47 und 48) angeführten Äthylzellulose ($D_{0,5mm} = 4{,}2.10^{-5} \frac{mm^2}{min}$) und Benzylzellulose ($D_{0,5mm} = 2{,}3.10^{-4} \frac{mm^2}{min}$) festzustellen.

In der Tabelle 8 ist auch der Permeationskoeffizient für Wasserdampf mit angegeben. Er zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge wie der von uns bestimmte Diffusionskoeffizient. Da die dort angegebenen Permeationskoeffizienten von den verschiedensten Untersuchern +) stammen, die sie wahrscheinlich sogar mit unterschiedlichen Bestimmungsmethoden erhalten haben, ist eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten.

e.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Weichmachergehalt

Wie oben bereits im Abschnitt a.) beschrieben, führt die Einlagerung von Weichmachern zu einer Auflockerung der polymeren Moleküle, wodurch im allgemeinen grössere Durchlässigkeiten resultieren [20,21,26,23,58,63-65].

Beim Vergleich der ermittelten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 2-5) in Abhängigkeit des Weichmachergehaltes ergibt sich:

+) Die in Tabelle 8 angegebenen Permeationskoeffizienten sind den Broschüren der Herstellerfirmen entnommen, oder wenn sie dort nicht angegeben waren, aus Tabellenwerten wie Ullmann's Kunststofftabellen usw. übernommen worden.

Tabelle 9

Lfd. Nr. aus Tab. 2-5	Kunststoff	Aufbau	Weichmachergehalt	$D_{(0,5mm)}$ $\left[\frac{mm^2}{min}\right]$	P_{H_2O} $\left[\frac{g}{cm.h.Torr}\right]$
13	Guttagena T_{33}	Polyvinylchlorid	wenig m)	$8,1.10^{-5}$	$3,3.10^{-8}$ +) m)
14	Guttagena T_{42}	Polyvinylchlorid	$> T_{33}$ m)	$1,2.10^{-4}$	$4,4.10^{-8}$ +) m)
15	Guttagena T_{140}/T_{54}	Polyvinylchlorid	$> T_{42}$ m)	$1,7.10^{-4}$	$5,8.10^{-8}$ +) m)
16	Guttagena T_{135}/T_{62}	Polyvinylchlorid	$> T_{140}/T_{54}$ m)	$1,1.10^{-3}$	-
20	Vestolit GN	Polyvinylchlorid	frei n)	$3,3.10^{-5}$	$\sim 6,5.10^{-9}$ =)
21	Vestolit GK	Polyvinylchlorid	25% n)	$1,2.10^{-4}$	$\sim 3.10^{-8}$ =)
41	Stox Acetatfolie Typ SVL	Zellulosediacetat	~ 17% n)	$3,1.10^{-5}$	$1,6.10^{-6}$ =)
42	CA-1019-g	Zellulosediacetat	~ 25% n)	$1,3.10^{-4}$	$\sim 2.10^{-6}$ =)
43	Stox Acetatfolie Type SKON	Zellulosetriacetat	frei o)	$1,9.10^{-5}$	$8,4.10^{-7}$ =)
44	Stox Acetatfolie Type SK 30	Zellulosetriacetat	weichmacherhaltig o)	$4,6.10^{-5}$	$\sim 3,3.10^{-6}$ =)
45	Stox Acetobutyrat Type SKBW	Zelluloseacetobutyrat	wenig p)	$4,5.10^{-5}$	$\sim 5.10^{-7}$ =)
46	ACB-1089-g	Zelluloseacetobutyrat	~ 10% n)	$9,4.10^{-5}$	-

+) Wasserdampfdurchlässigkeit bei 20°C =) Wasserdampfdurchlässigkeit bei 25°C

m) Angaben aus: "Guttagena-glasklar"; Merkblatt der Anorgana GmbH., Gendorf/Obb.
n) Angaben wurden vom Kunststoffhersteller direkt mitgeteilt.
o) Angaben aus: "Stox Acetatfolien"; Merkblatt der Fa. Dr. Paul Stock, Starnberg am See.
p) Angaben aus: "Stoxyrat-Folien" ; Merkblatt der Fa. Dr. Paul Stock, Starnberg am See
Die übrigen Werte für P_{H_2O} sind Tabellenwerken wie Ullmann's Kunststofftabellen usw. entnommen worden.

Wie ein Vergleich der vorangehenden Tabelle zeigt, führte bei unseren Messungen eine Zunahme des Weichmachergehaltes immer zu einer Vergrösserung des Diffusionskoeffizienten D.

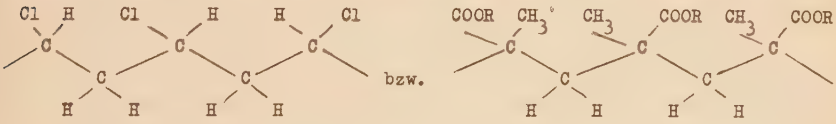
Bei den Weichmachern der in der erwähnten Tabelle angeführten Kunststoffe handelt es sich ausschliesslich um Phthalsäure- oder Phosphorsäureester. Da in diesen Estern unsere für die Messung benutzte Substanz leicht löslich ist, dürfte hier neben der im Kunststoff üblichen Lösungsdiffusion noch eine zusätzliche Diffusion im eingelagerten Weichmacher stattfinden.

Vergleicht man die in Tabelle 9 angeführten mit unserer Prüfsubstanz erhaltenen Diffusionskoeffizienten mit den ebenfalls dort angegebenen Permeationskoeffizienten für Wasserdampf, so erkennt man, dass auch hier sich beide bei einer Änderung des Weichmachergehaltes in der gleichen Richtung ändern.

f.) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von hydrophilen Substituenten

Bereits oben im Abschnitt c.) bei der Betrachtung des Diffusionskoeffizienten von Durethan BK 40 F wurde auf die Wirkung hydrophiler Substituenten näher eingegangen. Der sehr kleine Diffusionskoeffizient dieses Stoffes dürfte zum Teil (siehe Seite 41) auf die Wirkung solcher Gruppen zurückzuführen sein.

Ein anderes Beispiel, bei welchem auch die Anwesenheit einer hydrophilen Gruppe die Diffusion einer nichthydrophilen Flüssigkeit erschwert, dürfte Polyvinylchlorid und Poly-α-methylacrylsäureester sein. Stellt man die schematischen Strukturformeln gegenüber, so erhält man folgendes Bild:



Polyvinylchlorid

Polymethacrylsäureester

Die beiden Verbindungen unterscheiden sich dadurch, dass Polyvinylchlorid an jedem zweiten C-Atom zwei nichthydrophile Atome, nämlich ein Chlor- und ein Wasserstoffatom besitzt. Polymethacrylsäureester dagegen hat dort eine Methyl- und eine Estergruppe. Durch die Einführung der hydrophilen Estergruppe müsste die Sättigungskonzentration für unsere nichthydrophile Prüfsubstanz gegenüber Polyvinylchlorid herabgesetzt werden, wodurch ein kleinerer Diffusionskoeffizient zu erwarten wäre. Die noch vorhandene Methyl-

gruppe im Polymethacrylsäureester müsste, da sie ja eine zusätzliche Seitenkette darstellt, hier der D-verkleinernden Wirkung des hydrophilen Substituenten entgegenwirken.

Ein Vergleich der $D_{(0,5mm)}$-Werte ergibt:

Polyvinylchlorid (Vestolit GN)	$3{,}3.10^{-5}\ \frac{mm^2}{min}$
Polymethacrylester (Plexiglas M 279)	$2{,}3.10^{-5}\ \frac{mm^2}{min}$

Wie zu erwarten, verhalten sich diese beiden Stoffe bei der Wasserpermeation anders. Hier besitzt das Polymere mit den hydrophilen Substituenten der Polymethacrylsäureester die grössere Durchlässigkeit. Bei einer Messtemperatur von 25°C besitzen sie folgende P_{H_2O}-Werte:

Polyvinylchlorid (Vestolit GN)	$\sim 6{,}5.10^{-9}\ \frac{g}{cm.h.Torr}$
Polymethacrylester (Plexiglas M 279)	$\sim 4.10^{-8}\ \frac{g}{cm.h.Torr}$

g.) Zusammenfassung

Bei vergleichenden Untersuchungen, die mit unseren gemessenen Diffusionskoeffizienten durchgeführt wurden, konnte die Konstitutionsabhängigkeit der Durchlässigkeit bestätigt werden.

Gleiche Konstitutionsabhängigkeit zeigte der von uns bestimmte Diffusionskoeffizient unserer Prüfsubstanz in Kunststoffen mit der Wasserpermeation, wenn die Struktureffekte durch symmetrische Moleküle, reines Kettenmolekül, Weichmachergehalt oder kristallinen Aufbau bedingt waren.

Entgegenlaufende Strukturabhängigkeit zeigte der mit unserer nichthydrophilen Untersuchungssubstanz erhaltene Diffusionskoeffizient mit der Wasserdurchlässigkeit im Falle hydrophiler Substituenten. Sie verkleinern die Durchlässigkeit eines Polymers für die von uns benutzte Prüfsubstanz.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Herstellung der Indikatorlösungen

1. Methylrot: 0,01 g reinstes Methylrot (Riedel de Häen) wurden in 10 ccm absolutem Äthanol gelöst und dann tropfenweise zu 1000 ccm möglichst sterilisiertem destillierten Wasser zugegeben. Die fertige intensiv rote Methylrotlösung wird mit 5 ccm m/100 Boraxlösung auf einen orangegelben Farbton eingestellt.

Da die auf orangegelb eingestellte Methylrotlösung nur einige Stunden haltbar ist, muss sie immer vor Gebrauch neu zubereitet werden.

2. Tashiro-Indikator [48]: 30 ccm des fertigen Indikatorgemisches [+] (Riedel de Häen) wurden zu 1000 ccm destilliertem Wasser gegeben und dann mit 2,5 ccm m/100 Boraxlösung auf blau eingestellt. Die auf blau eingestellte Indikatorlösung ist nur ca. 12 Stunden beständig. Es ist also ratsam, die Lösung vor jeder Messung frisch anzusetzen.

3. Höppner-Indikator [49]: Zum Ansatz des Indikators bereitet man folgende Lösungen:

a) 0,2 g Bromkresolgrün (Riedel de Häen) in 100 ccm Äthanol und
b) 0,2 g Dimethylgelb (Riedel de Häen) in 100 ccm Äthanol.

Hieraus erhält man, wenn man 8 ccm von a) und 2 ccm von b) miteinander mischt, die Stammlösung. Der benutzte Indikator wurde durch Mischen von 1 ccm dieser Stammlösung mit 100 ccm destilliertem Wasser und Einstellen der Lösung mit 0,3 ccm m/100 Boraxlösung auf blau erhalten.

4. Bromphenolblau: Zur Bereitung der Indikatorlösung wurde 1 ccm einer Lösung von 0,2 g Bromphenol-blau (Riedel de Häen), welches in 100 ccm Äthanol gelöst war, zu 100 ccm destilliertem Wasser gegeben. Ein Einstellen dieser Lösung ist nicht erforderlich.

[+] Der Tashiro-Indikator ist ein Gemisch von 100 ccm einer 0,03%igen Methylrotlösung und 15 ccm einer 0,1%igen wässrigen Methylenblaulösung.

II. Bestimmung der Empfindlichkeit des Höppner-Indikators

Für die folgenden Untersuchungen wurde eine grössere Menge des Höppner-Indikators, wie auf Seite 53 beschrieben, mit m/100 Boraxlösung auf blau eingestellt.

Da das Verhalten der Indikatorlösung bei einer Flüssigkeitszugabe interessierte, wurden folgende Vorversuche durchgeführt:

1.) Jeweils 50 ccm des auf blau eingestellten Indikators wurden
   a.) mit 5 ccm destilliertem Wasser verdünnt
   b.) mit 5 ccm Äthanol verdünnt.

2.) 100 ccm der auf blau eingestellten Indikatorlösung wurden in einem Becherglas solange den Dämpfen eines mit Prüfsubstanz getränkten Filtrierpapiers ausgesetzt, bis die Lösung an der Oberfläche nach gelb umschlug. Nach Entfernung des Filtrierpapiers wurde die Indikatorlösung durcheinander gemischt. Von dieser grüngefärbten Lösung wurden dann jeweils 50 ccm mit
   a.) mit 5 ccm destilliertem Wasser verdünnt
   b.) mit 5 ccm Äthanol verdünnt.

Bei dem durchgeführten Verdünnen mit destilliertem Wasser (1a und 2a) schlug der Farbton des Indikators im Falle von 1a nach grün und bei 2a nach gelb um. Auf den Äthanolzusatz in der oben angegebenen Menge (1b) und (2b) sprach der Indikator nicht mit einer Farbänderung an. Es war nur eine kaum erkennbare Aufhellung, die durch das Verdünnen bedingt war, zu bemerken.

Die Bestimmung von n_o wurde durch Titration des Höppner-Indikators mit einer alkoholischen Lösung der Prüfsubstanz durchgeführt. Es wurde, wie im folgenden beschrieben, verfahren:

1.) Um eine Vergleichslösung für die durchzuführende Titration zu erhalten, wurden 20 Testküvetten mit je 0,5 ccm Höppner-Indikator versehen und nach dem Aufkitten einer Hochdruckpolyäthylenfolie (OT-1305-g) wie üblich bei 30°C der Messung unterworfen. Beim ersten Anzeichen des beginnenden Durchbruchs wurde die Folie entfernt, das über dem Indikator stehende Prüfstoff-Luftgemisch abgesaugt und nach dem Mischen des vorgelegten Indikators die Lösung gesammelt.

2.) 100 ccm des auf blau eingestellten Höppner-Indikators wurden mit einer Lösung von 1,5908 g (0,01 Mol) Prüfsubstanz in 1000 ccm reinem Äthanol

langsam titriert. Hierbei wurde die alkoholische Lösung in Mengen von ca. 0,2 ccm zugegeben und damit eine weitgehende Hydrolyse des Sulfids gewährleistet war, mit dem Neuzusatz erst immer ca. 2-3 Minuten gewartet. Als beendet wurde die Titration angesehen, als die vorgelegte Indikatormenge die gleiche Mischfarbe wie die unter (1) beschriebene aufgesammelte Indikatorlösung zeigte. Es wurden 2,9 ccm der m/100 alkoholischen Lösung bis zum Endpunkt der Titration verbraucht. Für die Empfindlichkeit n_o ergibt sich dann bei Verwendung von 0,5 ccm Höppner-Indikator:

$$\underline{n_o} = \frac{1,5908.10^{-3}.2,9}{200} = \underline{2,305.10^{-5}\ g}$$

Wurde die Titrationsgeschwindigkeit so verlangsamt, dass jeweils vor einer Neuzugabe 4 bis 5 Minuten gewartet wurde, so wurde der Endpunkt der Titration schon nach dem Verbrauch von 2,8 ccm der m/100 Lösung erreicht. Für n_o ergibt sich dann:

$$\underline{n_o} = \frac{1,5908.10^{-3}.2,8}{200} = \underline{2,225.10^{-5}\ g}$$

Ein weiteres Vergrössern der Zugabeintervalle führte nicht mehr zu einem noch geringeren Verbrauch der 0,01 molaren alkoholischen Sulfidlösung.

III. Darstellung der Prüfsubstanz

Die für die Untersuchung benötigte Prüfsubstanz wurde nach dem von W.Steinkopf, J.Herold und J. Stöhr [51)] angegebenen Verfahren hergestellt. Sie war ein farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 108-109°C bei 15 mm Hg.

IV. Herstellung von Kunststoffolien

Von einer grösseren Anzahl Kunststoffen war es nicht möglich, fertige Folien zu erhalten, da diese aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften als Folien keine Interesse besitzen. Ein weiterer Grund für die Nichtherstellung dürfte auch die schwere Bearbeitbarkeit einer Anzahl dieser Kunststoffe sein.

Da jedoch bei diesen Untersuchungen möglichst sämtliche Kunststofftypen vermessen werden sollten, wurde versucht, aus der handelsüblichen Lieferform, wie Granulat, Pulver usw. Folien herzustellen.

In Ermangelung spezieller Kunststoffverarbeitungsmaschinen musste sich die Folienherstellung auf das Giessen von Kunststoffen aus Lösungen beschränken.

Aus diesem Grunde war die Folienherstellung von in Lösungsmitteln vollständig unlöslichen Kunststoffen, wie Tetrafluorpolyäthylen usw., nicht möglich. Aus verschiedenen, vom Hersteller gelieferten Kunstharzlösungen war es wegen zu hoher Oberflächenspannung ebenfalls unmöglich, daraus Folien zu giessen.

Ein weiterer Grund für die Folienherstellung bestand auch noch darin, dass man auf diesem Wege zu vollständig weichmacher- und verarbeitungshilfsmittelfreien Folien gelangte, die von den Herstellern praktisch nicht zu erhalten waren.

Der erste Schritt bei der Folienherstellung im Giessverfahren bestand in der Herstellung der Kunststofflösung. Als Lösungsmittel wurde hierbei, wenn möglich, das vom Hersteller empfohlene Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch benutzt. Die Bereitung der Lösung geschah im allgemeinen so, dass in das Lösungsmittel unter Rühren die gewogene Kunststoffmenge eingetragen wurde. Hierbei war es wichtig, dass Klümpchenbildung möglichst vermieden wurde, da diese nach ihrer Bildung meist nur schwer wieder in Lösung zu bringen waren. Weiterhin ist noch zu beachten, dass die Viskosität der Lösung nicht zu niedrig oder zu hoch ist, da im ersteren Falle nach dem Giessen ein Breitlaufen eintritt bzw. im Falle zu hoher Viskosität ein einwandfreies Giessen nicht mehr durchzuführen ist.

Die hier benutzten Giesslösungen wurden, wie in Tabelle 10 dargestellt, erhalten:

Tabelle 10

Nr.	Kunststoff	Hersteller +)	Menge [g]	Lösungsmittel	Menge [ccm]
1	Äthylcellulose	He	28	Chloroform:Methanol:Toluol (4:3:3)	100
2	Benzylcellulose	IG	35	Toluol:Äthanol (9:1)	100
3	Hostalit CAM	Ho	30	Aceton:Toluol (1:1)	100
4	Luvican M 170	Ba	25	Chloroform:Toluol (4:1)	150
5	Mowilith 30	Ho	54	Aceton:Toluol (5:1)	120
6	Oppanol B 200	Ba	20	Ligroin (Kp: ~100°C)	200
7	Oppanol C	Ba	20	Essigester	120
8	Pergut S 40	By	20	Chloroform:Toluol (5:1)	60
9	Pioloform BW	Wa	30	Methanol:Essigester (3:1)	200
10	Pioloform F	Wa	20	Dioxan	150
11	Rhenoflex	Dy	30	Aceton	150

+) Die Erklärungen der benutzten Abkürzungen sind auf Seite 62 angegeben.

Anm.: Folien aus Propiofan 5 D wurden durch Vergiessen der vom Hersteller gelieferten Emulsion erhalten.

Da sich bei der Herstellung der Lösungen durch Schütteln oder mechanisches Rühren in der Flüssigkeit Gasblasen angesammelt hatten, mussten die Giesslösungen vor der Weiterverarbeitung entgast werden. Hierzu wurden diese in einen abgedeckten Gefäss längere Zeit an einen am besten etwas wärmeren Ort gestellt und erst dann weiter verarbeitet, wenn sämtliche Gasblasen aus der Flüssigkeit verschwunden waren. Das Giessen der Folien wurde mit einem sogenannten "Filmzieher" durchgeführt. Bei diesem handelt es sich um einen rechteckigen Metallrahmen von ca. 18 cm Länge, 5 cm Breite und Höhe, bei dem eine Längsseite als Schieber ausgebildet ist, so dass die Giessstärke einstellbar wird. Die Unterseite des Metallrahmens war plan geschliffen, damit eine einwandfreie Auflage auf der Giessunterlage gewährleistet war.

Zum Ausgiessen der Folien wurde der "Filmzieher" auf eine waagerecht liegende Glasplatte gebracht, dann unter dem nach oben gezogenen Schieber ein Pappstreifen eingeführt, der die Stärke der zu giessenden Schicht hatte. Durch Aufdrücken des Schiebers wurde die Giesstärke eingestellt, die Kunststofflösung in den Rahmen eingefüllt und dann der "Filmzieher" langsam und gleichmässig so über die Glasplatte gezogen, dass der Schieber von der Bewegungsrichtung abgewandt war und auf der Unterlage eine gleichmässig starke Schicht der Giesslösung entstand.

Nach dem Trocknen kann die gegossene Folie im allgemeinen leicht abgezogen werden. War dies jedoch nicht der Fall, so konnte sie durch längeres Einlegen der Glasplatte in Wasser zur Ablösung gebracht werden. Bei einigen Kunststoffen führte jedoch dieses auch nicht zum gewünschten Erfolg; hier wurde das Ablösen der getrockneten Folie durch ein Vorbehandeln der Giessunterlage mit einer Lösung von Siliconfett (Wacker) in Benzol erleichtert.

Diese Methode der Folienherstellung versagte bei schwerlöslichen Kunststoffen. Hier konnte die für ein Ausgiessen von stärkeren Folien nötige Viskosität der Giesslösung nicht erreicht werden. Um auch hier Folien zu erhalten, wurde folgender Weg beschritten: Auf eine waagerecht liegende Glasplatte wurde ein Metall- oder Kunststoffrahmen mit Paraffin aufgekittet, die Kunststofflösung in der nötigen Stärke in den Rahmen eingegossen und dann nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rahmen mit der Folie von der Glasplatte abgezogen.

Zur Herstellung von stärkeren Folien aus Kunststofflösungen die grosse Mengen Lösungsmittel mit einem hohen Dampfdruck (z.B. Chloroform) enthalten, musste,um Blasenbildung oder Schrumpfung zu vermeiden, so vorgegangen werden, dass nach dem Eingiessen der Lösung in den aufgekitteten Metallrahmen dieser oben abgedeckt wurde, so dass die Verdunstung des Lösungsmittels nur sehr langsam vor sich gehen konnte.

Zur Entfernung der letzten Lösungsmittelspuren wurden die gegossenen Folien längere Zeit bei Zimmertemperatur oder im Vakuumtrockenschrank bei ca. 60°C nachgetrocknet.

Im Zusammenhang mit der Selbstherstellung von Folien könnte die Frage auftauchen, inwieweit sich diese von handelsüblichen Folien gleicher Art unterscheiden. Hierzu ist zu sagen, dass die von der Grossindustrie hergestellten Folien meist nicht im Giessverfahren erhalten werden und deshalb eine bestimmte Orientierung besitzen, und zudem noch absolut lösungsmittelfrei sind.

In Tabelle 10 sind die Kunststoffe angeführt, aus denen selbst Folien dargestellt wurden. Von diesen dort angeführten Kunststoffen besteht nur bei Luvican M 170 (lfd.Nr. 4) und Oppanol B 200 (lfd. Nr. 6) die Möglichkeit, Folien über einen anderen Weg als dem Giessverfahren zu erhalten. Die übrigen müssten auch von der Grossindustrie im Falle einer Folienherstellung aus der Lösung vergossen werden, so dass man aufgrund des gleichen Herstellungsverfahrens auch gleichwertige Folien erhalten dürfte.

In Wirklichkeit dürfte aber eine schwache Orientierung, wie sie eine Folie bei einem normalen Herstellungsgang (Kalander, Breitschlitzdüse usw.) erhält, sich nicht merklich auf die Messergebnisse auswirken. Als Beleg hierfür sind im folgenden Durchschlagszeiten einer stark orientierten, im Reckverfahren hergestellten Polystyrolfolie (Styroflexfolie) und einer weniger stark orientierten Polyvinylbutyralfolie (Troisifol) angegeben (Tab. 11). Die Styroflexfolie (Tab. 14) wurde aus Aceton und die Troisifolfolie (s. Anmerkung) aus einem Gemisch von Essigester:Methanol (1:3) umgegossen.

T a b e l l e 11

Kunststoff	a) Original		b) Umgegossen	
	Stärke [mm]	D-Zeit [min]	Stärke [mm]	D-Zeit [min]
Styroflex T	0,28	57	0,26	52
	0,305	63	0,31	68
	0,315	77		
	0,432	132	0,455	41
	0,48	161		
	0,50	190		
	0,51	192	0,53	220
Troisifol	0,37	54	0,23	30
	0,38	55	0,24	31
			0,25	33
			0,40	59

Anm.: Troisifol wurde, da es sich um einen stark weichgemachten Kunststoff handelt, nicht in die Arbeit mit aufgenommen.

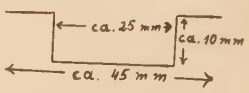
Zur Auswirkung der für die Folienherstellung im Giessverfahren benutzten Lösungsmittel auf die Messergebnisse wäre zu sagen, dass bei frisch hergestellten Folien selbstverständlich noch eine erhebliche Wirkung des Lösungsmittels bei der Messung festzustellen ist. Die selbstgegossenen Folien

wurden aber nicht unmittelbar nach der Herstellung vermessen, sondern nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank noch monatelang bei Zimmertemperatur nachgetrocknet.

V. Durchführung der Diffusionsmessungen

Aus einer handelsüblichen oder selbst hergestellten Kunststoffolie wurde an einer fehlerfreien Stelle ein rundes Kunststoffplättchen mit einem Durchmesser von 36 mm ausgestanzt. Die Stärke des Prüflings wurde mit einem auf 0,01 mm geeichten Messtaster mit breiten Messflächen auf 0,005 mm genau bestimmt. Hierbei wurde jedes Stück der Probe genau durchgemessen und im Falle einer nicht gleichmässigen Stärke die geringste Dicke im Zentrum des Probeplättchens als gemessene Stärke der Probe zu Grunde gelegt. Handelte es sich bei der Probe um einen wasserlöslichen oder hygroskopischen Kunststoff, so wurde die eine Seite des Plättchens, um es wasserabstossend zu machen, mit einer dünnen Schicht von Silikonfett (Wacker) überzogen.

Für die Messungen wurden runde, unten abgeflachte (s. Skizze 4) mit einem lichten Durchmesser von 25 mm, ca. 10 mm Höhe und einen ca. 10 mm breiten Rand verwendet.



Skizze 4

Zur Durchführung der Messung gibt man in eine der soeben beschriebenen Glasküvetten 0,5 ccm Indikatorlösung nach Höppner oder im Falle, dass die Kunststoffprobe, bedingt durch den Wasserdampf des Indikators, während der Messung flüchtige Säuren abspaltet, 0,5 ccm Bromphenolblaulösung. Auf den Rand der Küvette wird nun mit geschmolzenem Paraffin (Fp.: 55-60°C) das Probeplättchen festgeklebt und sorgfältig abgedichtet. Bei Proben, die, wie oben beschrieben, mit Silikonfett behandelt wurden, ist hierbei die präparierte Fläche dem Indikator zugewandt. Zur Lokalisierung der Prüfsubstanz wurde auf die Oberseite des eingekitteten Prüflings eine kleine Menge Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) so aufgebracht, dass ca. 1 cm^2 bedeckt wurde, aber dabei keine Berührung des Aluminiumoxydhäufchens mit dem zum Abdichten benutzten Paraffins stattfindet. Die so vorbereitete Messküvette wird in einen auf 30 $\pm$ 0,5°C angewärmten Brutschrank gebracht, indem es zur Angleichung an die Messtemperatur mindestens 1/2 Stunde verbleibt. Mit einer Glaskolbenpipette (Fortuna-Pipette) wurde nun unter gleichzeitiger Beachtung der Auftragszeit soviel Prüfsubstanz aufgebracht, dass das Aluminiumoxyd gut durchfeuchtet war, aber kein Breitlaufen der Prüfsubstanz auftrat. Der aufgebrachte Tropfen wurde dann mit

einem Uhrglas von passender Grösse (ungefähr 40 mm Durchmesser) abgedeckt. Die Beobachtung der Probe erfolgte in gewissen Zeitabständen und wurde in der Nähe der erwarteten Durchbruchszeit mindestens alle 5 Minuten durchgeführt. Der Durchbruch der Probe ist an der Bildung gelber Schlieren in der Indikatorlösung oder an der Bildung gelber Schichten an der Oberfläche des Indikators zu erkennen. Als Durchbruchszeit wurde die Zeit, bei der das erste Auftreten dieser Schlieren oder Schichten zu beobachten war, angesehen. Zur besseren Erkennung dieser Schichten ist es erforderlich, schräg von unten gegen die Oberfläche der Indikatorlösung zu blicken.

VI. Durchbruchszeiten der Kunststoff-Folien

Die gemessenen Durchbruchszeiten wurden in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Die Messwerte sind unter Verwendung von 0,5 ccm Höppner-Indikator erhalten worden. Bei den Folien 26-28 (Tab.18) sind wegen der Wasserempfindlichkeit die Proben auf der Unterseite mit Silikonfett behandelt worden, wobei dann als Indikator 0,5 ccm Bromphenolblau benutzt wurde (s.S.53).

In die Tabelle wurde neben Handelsnamen auch der chemische Aufbau und der Kunststoffhersteller mit aufgenommen. Es wurden hierfür folgende Abkürzungen eingeführt [71]:

a.) Chemischer Aufbau: Bei den benutzten 2- oder 3-stelligen Ziffern kennzeichnet die erste Zahl die Kunststoffgruppe. Es wurde unterteilt in:

1 = Kondensationsharz und Polyadditionsharze
2 = nichtvulkanisierbare Polymerisationsharze
3 = vulkanisierbare Gummiarten
4 = Naturstoffabkömmlinge.

Bei den 3-stelligen gibt die 2. Zahl den Verbindungstyp, wie Ester, KW-Stoff usw. an. Die letzte Zahl ist fortlaufend und dient zur Kennzeichnung der verschiedenen Kunststoffe. Es gilt dann also für:

11 = Polycarbonat	221 = Polyvinylchlorid
12 = Polyamide	222 = nachchloriertes Polyvinylchlorid
211 = Niederdruckpolyäthylen	223 = Mischpolymerisat auf PVC-Basis
212 = Hochdruckpolyäthylen	23 = Polyvinyläther
213 = Mischpolyäthylen	241 = Polyvinylacetat
214 = Polypropylen	242 = Polyvinylpropionat
215 = Polyisobutylen	243 = Polyvinylformal
216 = Polystyrol	244 = Polyvinylbutyral
217 = Styrol-Mischpolymerisate	253 = Polymethacrylester
218 = Polyvinylcarbazol	31 = Naturkautschuk

32 = Butadienpolymerisate
33 = Butadien-Acrylnitril-Mischpolym.
34 = Isopren-Isobutylen-Mischpolym.
35 = Chloropren-Polymerisate
36 = Organische Polysulfide
37 = Silikongummi
38 = Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Mischpolym.
39 = Chlorsulfoniertes Polyäthylen
41 = Chlorkautschuk
42 = sec. Zelluloseacetat
43 = Zellulosetriacetat
44 = Zelluloseacetobutyrat
45 = Äthylzellulose
46 = Benzylzellulose

b.) Kunststoffhersteller: Als Abkürzung wird im folgenden verwendet:

An = Anorgana GmbH., Gendorf Oberbayern
Ba = BASF Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.
By = Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk
Dy = Dynamit Actiengesellschaft Troisdorf bzw. Rheinfelden/Baden
Ha = Hagedorn, Osnabrück
Hb = New York-Hamburger Gummiwarengesellschaft, Hamburg
He = Hercules Powder
Ho = Hoechst, Frankfurt/Main
Hü = Chemische Werke Hüls AG, Marl
IG = I.G.-Farben (vor 1945)
Ka = Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich
No = Norddeutsche Seekabelwerke AG., Nordenham
Ph = Phoenix Gummiwerke AG., Hamburg-Harburg
Po = Polymer-Synthese-Werke, Mühlheim-Ruhr
Rö = Röhm und Haas GmbH., Darmstadt
St = Chemiewerk Dr. Paul Stock GmbH., Starnberg a. See
Wa = Wacker Chemie, München .

Wurden gleiche Stärken mehrmals vermessen, so ist nur der Mittelwert aus den gefundenen Durchbruchszeiten angeführt worden. Aus der folgenden Spalte ist jedoch ersichtlich, ob die angegebene Zeit einen gemessenen Wert oder einen Mittelwert darstellt.

In der letzten Spalte ist ausserdem der für eine graphische Darstellung nach Gleichung 18 erforderliche Quotient aus Durchbruchszeit und Folienstärke angegeben.

Tabelle 12

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1} cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1} cm]
1	Makrolon	11	By	0,045	6	3	133
				0,06	10	3	167
				0,085	17	2	200
				0,085	18	1	212
				0,10	24	2	240
2	Durethan BK 40 F	12	By	0,065	616,5	6	9346
				0,297	5719,3	3	19257
3	V_{56}	211	Ka	0,04	15	3	375
				0,06	29	3	483
				0,11	97	3	882
				0,11	101	4	918
				0,11	104	2	945
				0,205	221	3	1079
				0,755	2685	1	3561
4	Lupolen H	212	Ba	0,30	107	2	357
				0,36	136	4	378
				0,36	143	2	393
				0,78	725	2	930
				0,79	729	1	923
5	Trolen-Feinfolie	212	Dy	0,095	20	3	211
				0,145	36	2	248
				0,15	37	1	247
				0,20	54	1	270
				0,21	56	3	267

Tabelle 13

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1} cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [$\frac{\text{Min.}}{10^{-1}\text{cm}}$]
6	OT-1305-g	212	Ha	0,28	91	4	323
				0,315	119	2	376
				0,36	122	2	339
				0,381	151	5	396
				0,463	206	7	445
				0,503	220	7	436
				0,536	307	4	573
				1,031	987	5	957
7	Paraffen	213	Po	0,113	31	3	247
				0,17	59	3	347
				0,302	193	3	639
				0,312	202	2	647
				0,33	242	1	733
				0,347	247	3	713
8	Hostalen PPH	214	Ho	0,54	3842	1	7110
				0,65	5425	1	8350
				0,66	5478	1	8300
				0,68	6053	1	8890
				1,135	15987	1	14090
				1,15	16580	1	14410
				1,17	16919	1	14450
				1,22	18300	1	15000
				1,30	20669	2	16125
9	Oppanol B 200	215	Ba	0,22	511	1	2321
				0,26	685	2	2635
				0,46	1575	3	3420
				0,70	3045	1	4350
				0,87	4463	1	5150

Tabelle 14

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1}cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1}cm]
10	Styroflex T	216	No	0,28	57	1	203
				0,305	63	1	207
				0,315	77	2	244
				0,432	131,6	3	305
				0,48	161	3	335
				0,50	190	1	380
				0,51	192	1	377
11	SD 1515-U	217	Ha	0,265	90	7	340
				0,279	110	9	396
				0,478	263	3	551
				0,523	336	3	643
				1,065	1425	2	1337
				1,087	1577	3	1451
12	Luvican M 170	218	Ba	0,078	38,5	2	497
				0,133	111	12	832
				0,17	121	1	712
				0,244	251	7	1025
				0,26	224	3	862
				0,327	361,5	5	1104
				0,40	517	2	1291
				0,45	616	1	1370
				0,468	688	4	1472

Tabelle 15

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke $[10^{-1}\,\mu m]$	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke $\left[\frac{\text{Min.}}{10^{-1}\,\mu m}\right]$
13	Guttagena T_{33}	221	An	0,12	26	1	217
				0,15	36	1	240
				0,185	47	1	254
				0,25	83	1	321
				0,305	129	1	424
				0,37	170	4	459
14	Guttagena T_{42}	221	An	0,06	6	1	100
				0,085	14	1	165
				0,09	15	1	167
				0,11	18	1	164
				0,15	28	1	187
				0,18	36	1	200
				0,20	43	1	215
				0,25	65	1	260
				0,31	94	4	303
15	Guttagena T_{140}/T_{54}	221	An	0,095	9	1	95
				0,16	19	1	119
				0,20	28	4	140
16	Guttagena T_{135}/T_{62}	221	An	0,085	11	1	129
				0,12	13	1	109
				0,39	63	4	160
17	Suprotherm UG	221	Ka	0,035	11	3	314
				0,045	16	1	356
				0,05	17,5	2	350
				0,055	22,5	2	410
				0,06	25	1	416
				0,09	51,3	3	559
				0,10	62	2	620
				0,105	63	1	600

Tabelle 16

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1}cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1}cm]
18	Genotherm UG Type 100	221	An	0,065	22,6	5	348
				0,10	49,2	5	492
				0,145	99,2	5	683
				0,195	169	4	867
				0,20	171	2	855
				0,25	231	3	922
				0,29	319	1	1100
				0,30	343	2	1142
19	Genotherm UG Type 202	221	An	0,16	90	3	563
				0,19	143,2	4	753
				0,258	198,3	3	768
				0,297	285	3	960
20	Vestolit GN	221	Hü	0,54	1092	1	2030
				0,56	1154	1	2060
				0,615	1882	1	2250
				0,81	2365	1	2918
				1,07	3934	1	3670
				1,08	4130	1	3825
21	Vestolit GK	221	Hü	0,61	227	1	372
				0,70	283	1	404
				0,80	396	2	495
				0,87	463	4	532
				1,06	747	5	705

Tabelle 17

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1} cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1} cm]
22	Rhenoflex	222	Dy	0,14	40	4	286
				0,148	35	2	237
				0,16	48	3	300
				0,16	45	1	281
				0,243	84	3	346
				0,245	95	1	388
				0,42	278	1	663
				0,93	1413	1	1515
				0,97	1428	1	1471
23	Hostalit CAM	223	Ho	0,065	9	3	138
				0,25	67	1	268
				0,35	114	1	326
				0,55	253	1	460
				0,70	386	1	551
24	Oppanol C	23	Ba	0,19	40	3	211
				0,20	38	1	190
				0,54	226	1	418
				0,58	252	1	434
				0,59	276	1	468
				0,73	385	1	528
25	Mowilith 30	241	Ho	0,055	~ 1	3	~ 18
				0,13	11	1	85
				0,14	11	2	79
				0,33	46	1	139
				0,36	56	1	156
				0,53	108	1	204
				0,55	118	1	215
				0,65	166	1	255
				0,71	192	1	270

Die bei Mowilith 30 angegebenen Zeiten sind keine "echten Durchschlagszeiten". Die Folien werden von der Prüfsubstanz gelöst und die zähflüssige Lösung tropft dann in den Indikator. Erst nach dem Eintropfen schlägt die Indikatorlösung um.

Tabelle 18

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie			Stärke	D.-Zeit gem.	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke
	Name	Aufbau	Hersteller	$[10^{-1}$ cm]	[Min.]		[Min. / 10^{-1} cm]
26	Propiofan 5 D	242	Ba	0,238	19	2	80
				0,24	19	1	79
				0,27	23	1	85
				0,83	176	1	212
				0,97	240	1	248
				1,00	259	1	259
27	Pioloform F	243	Wa	0,10	29	1	290
				0,10	34	2	340
				0,11	40	2	364
				0,115	43	1	373
				0,24	153	1	638
				0,315	260	1	826
				0,395	333	1	842
				0,52	603	1	1161
				0,63	878	1	1394
28	Pioloform BW	244	Wa	0,055	26	1	473
				0,06	32,6	3	544
				0,07	23	1	329
				0,10	53	1	530
				0,105	53	1	505
				0,115	59	1	513
				0,12	54	1	450
				0,125	66	1	528
				0,13	79	1	608
				0,31	502	1	1620
				0,315	467	1	1482
				0,45	913	1	2030
				0,53	1293	1	2440
				0,59	1646	1	2790
				0,68	2770	1	3170

Tabelle 19

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1}cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1}cm]
29	Plexiglas M 279	253	Rö	0,72	2428	1	3373
				0,75	2640	1	3520
				0,77	2796	1	3630
				0,78	2885	1	3701
				1,20	6665	1	5548
				1,23	6916	1	5620
				1,265	6950	1	5785
30	Naturkautschuk 2193	31	Hb	0,64	51	2	80
				0,78	75	3	96
				1,18	160	4	136
				1,62	280	2	173
				1,62	289	1	178
31	Buna 2206	32	Hb	0,50	67	1	134
				0,56	83	2	148
				0,91	189	1	208
				1,24	335	1	270
				2,15	955	1	445
				2,25	1057	2	470
32	Perbunan 2397	33	Hb	0,49	106	1	217
				0,50	118	1	236
				0,545	132	1	242
				0,98	412	2	421
				1,07	492	1	460
				1,72	316	1	766
33	Butylkautschuk 2556	34	Hb	0,485	1077	1	2212
				0,543	1471	3	2710
				1,025	4550	1	4435
				1,15	5660	1	4920
				1,61	11245	1	6984

Tabelle 20

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1} cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1} cm]
34	Neoprene-W-Mischung	35	Ph	0,49	80	1	163
				0,52	83,6	3	161
				0,56	105	1	188
				0,65	140	1	206
				2,06	1236	1	600
				2,12	1314	1	620
35	Neoprene-WRT-Mischung	35	Ph	0,385	56	1	149
				0,405	58	1	143
				0,45	72	1	160
				0,545	103	1	189
				0,56	106,5	2	191
				0,59	134	1	228
				2,07	1493	1	722
				2,16	1583	1	733
36	Thiokautschuk 2958	36	Hb	0,375	2025	1	5400
				0,41	2434	1	5930
				0,48	3106	1	6470
				0,50	3500	1	7000
				0,505	3636	1	7200
				0,63	5458	1	8660
				0,91	11408	1	12525
				0,96	12295	1	12800
				1,02	14010	1	13790
				1,075	15481	1	14400
				1,13	17170	1	15200
37	Silikongummi 2675	37	Hb	0,76	15	1	19,7
				0,76	14	1	18,4
				1,07	25	1	23,3
				1,25	31	1	24,8
				1,55	48	2	31
				1,55	46	1	29,7

Tabelle 21

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1}cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1}cm]
38	Viton A 2857	38	Hb	0,34	3436	1	10100
				0,40	4521	1	11310
				0,40	4409	1	11010
				0,445	5642	2	12680
				0,45	5850	1	13000
				0,48	6435	1	13400
				0,51	6961	1	13650
				0,55	8389	1	15250
				0,56	8200	1	14650
				0,85	19194	1	22460
				0,975	24820	1	25450
				1,02	26583	1	26030
				1,07	29581	1	27690
				1,09	30528	1	28010
39	Hypalon-20-Mischung	39	Ph	0,18	22	1	122
				0,24	35	1	146
				0,25	37	1	148
40	Pergut S 40	41	By	0,16	78	1	487
				0,18	94	1	522
				0,34	316	1	930
				0,36	338	1	940
				0,42	490	1	1166
				0,615	1030	1	1650
				0,64	1108	1	1730
				0,815	1770	1	2170
41	Stox Acetatfolie Type SVL	42	St	0,05	11	1	220
				0,067	14,3	3	213
				0,105	49,3	3	470
				0,17	91	1	536
				0,25	305,3	3	763

Tabelle 22

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1}cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1}cm]
42	CA 1019-g	42	Ha	0,305	82	2	269
				0,323	88,7	3	274,5
				0,336	104,3	4	311
				0,395	130	1	329
				0,43	151	1	352
				0,444	163	4	367
				0,515	219	2	426
				0,56	279	1	498
				0,98	749	1	765
				1,08	904,5	2	838
43	Stox Acetatfolie Type SKON	43	St	0,045	26	1	577
				0,05	25	1	500
				0,065	38,4	7	583
				0,20	260	3	1300
				0,50	1418	2	2836
44	Stox Acetatfolie Type SK 30	43	St	0,04	8	1	200
				0,04	9	2	225
				0,15	68	6	453
				0,20	112	1	561
				0,205	115	1	561
				0,21	115	1	550
45	Stox Acetobutyrat Type SKBW	44	St	0,035	4	3	114
				0,035	6	3	171
				0,11	24	3	218
				0,215	91	1	424
				0,22	91	2	415
				0,31	183	2	590

Tabelle 23

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1} om]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1} om]
46	ACB 1089-g	44	Ha	0,225	41,2	4	183
				0,23	42	1	187
				0,24	45	1	188
				0,24	48	1	200
				0,25	54,5	2	218
				0,26	55	1	215
				0,27	60	1	222
				0,43	128	1	298
				0,44	136,5	2	311
				0,48	176	3	367
				0,593	252,3	3	426
				0,94	660	1	703
				0,945	660	1	698
				0,95	678	1	714
47	Äthylzellulose	45	He	0,045	5	1	111
				0,05	6,5	2	130
				0,20	75,5	2	378
				0,28	136	1	486
				0,29	149	1	514
				0,30	156	1	520
				0,32	176	1	550
				0,32	185	1	578
				0,325	179	1	551
				0,36	232	1	645
				0,39	273	1	701
				0,50	429	1	858
				0,54	513	1	952

Tabelle 24

Gemessene Durchbruchszeiten von Kunststoffolien.

Lfd. Nr.	Kunststoffolie Name	Aufbau	Hersteller	Stärke [10^{-1}cm]	D.-Zeit gem. [Min.]	Zahl der Messungen	D.-Zeit / Stärke [Min. / 10^{-1}cm]
48	Benzylzellulose	46	IG	0,07	9	1	129
				0,125	19	1	153
				0,125	20	1	160
				0,22	46	1	209
				0,23	48	1	209
				0,25	58	1	232
				0,29	73	1	252
				0,315	82	1	260
				0,34	95	1	279

VII. Bestimmung der Sättigungskonzentration c_o einiger Kunststoffe

Für die experimentelle Überprüfung der abgeleiteten Gleichung 15 wurde die Sättigungskonzentration c_o der Prüfsubstanz in einigen Kunststoffen bestimmt.

Hierzu wurden kleine gewogene Kunststoffproben in die benutzte Prüfsubstanz eingebracht und diese über einen längeren Zeitraum bei einer Temperatur von 30°C darin belassen. Zur Bestimmung der Aufnahme wurde die gesättigte Probe kurz mit absolutem Diäthyläther abgespült und nach dem Trocknen gewogen. Aus der Gewichtszunahme wurde die Sättigungskonzentration des Kunststoffes bei 30°C berechnet.

Die Bestimmung der Sättigungskonzentration konnte nur bei Kunststoffproben durchgeführt werden, von denen bekannt war, dass sie in der verwendeten Prüfsubstanz praktisch unlöslich sind.

Die hier erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst worden.

Tabelle 25

Sättigungskonzentration bei 30°C

Kunststoff	Hersteller	Einwaage [g]	Gew.-Zunahme [g]	Kunststoffdichte [g/ccm]	Kunststoffvolumen [ccm]	c_o [g/ccm]	$\bar{c}_o$ [g/ccm]
V_{56}	Ka	0,14491	0,00945	0,95	0,1524	$6,20.10^{-2}$	$5,98.10^{-2}$
		0,15248	0,00970	0,95	0,1605	$6,03.10^{-2}$	
		0,15122	0,00916	0,95	0,1592	$5,75.10^{-2}$	
		0,18669	0,01168	0,95	0,1965	$5,94.10^{-2}$	
OT-1305-g	Hg	0,40087	0,00934	0,92	0,4357	$2,144.10^{-2}$	$2,112.10^{-2}$
		0,33668	0,00761	0,92	0,3659	$2,08 .10^{-2}$	
Viton A	Hb	0,5595	0,0106	1,92	0,291	$3,64.10^{-2}$	$3,31.10^{-2}$
		0,5947	0,0099	1,92	0,310	$3,20.10^{-2}$	
		0,4544	0,0084	1,92	0,2365	$3,55.10^{-2}$	
		0,4379	0,0065	1,92	0,228	$2,85.10^{-2}$	
Silicon 2675	Hb	0,54871	0,00208	1,18	0,465	$4,47.10^{-3}$	$4,30.10^{-3}$
		0,49992	0,00173	1,18	0,423	$4,08.10^{-3}$	
		0,48989	0,00189	1,18	0,415	$4,55.10^{-3}$	
		0,53462	0,00186	1,18	0,452	$4,11.10^{-3}$	

VIII. Mathematischer Beweis der Richtigkeit von Gleichung 5

Die von Daynes [4] und Barrer [1,2,3] für die Beschreibung der Gaspermeation bei Kunststoffen benutzte Gleichung wurde für den Fall des Flüssigkeitsdurchgangs durch diese Membranen entsprechend umgeformt (Gleichung (5) bzw. Gleichung (6) Seite 9).

Es gilt zu prüfen, ob diese Gleichung $c = f(x,t)$ den Grenzbedingungen und der Differentialgleichung (2) gehorcht.

a.) Differentiation von Gleichung (5)

Durch Bildung der partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ bzw. $\frac{\partial c}{\partial t}$ erhält man die Ausgangsgleichung das 2. Fick'sche Gesetz.

1.) Partielle Differentiation von Gleichung (5) nach dx ergibt:

$$\text{I.}\quad \frac{1}{2}\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_o}{2x_o} - \frac{c_o}{x_o}\cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{x_o^2}}\cdot\cos\left(\pi\frac{x}{x_o}\right) - e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{x_o^2}}\cdot\cos\left(2\pi\frac{x}{x_o}\right) + e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{x_o^2}}\cdot\cos\left(3\pi\frac{x}{x_o}\right)\ldots\ldots$$

$$\text{II.}\quad \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c_o}{\partial x^2} = +\frac{c_o}{x_o}\left[\frac{\pi}{x_o}\cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{x_o^2}}\cdot\sin\left(\pi\frac{x}{x_o}\right) - \frac{2\pi}{x_o}\cdot e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{x_o^2}}\cdot\sin\left(2\pi\frac{x}{x_o}\right) + \frac{3\pi}{x_o}\cdot e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{x_o^2}}\cdot\sin\left(3\pi\frac{x}{x_o}\right)\right]$$

2.) Partielle Differentiation von Gleichung (5) nach dt ergibt:

$$\text{III.}\quad \frac{1}{2}\frac{\partial c}{\partial t} = + \frac{c_o}{\pi} \cdot \frac{\pi^2 D}{x_o^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 D t}{x_o^2}} \cdot \sin\left(\pi \frac{x}{x_o}\right) - \frac{c_o}{2\pi} \cdot \frac{4\pi^2 D}{x_o^2}$$

$$\cdot e^{-\frac{4\pi^2 D t}{x_o^2}} \cdot \sin\left(2\pi \frac{x}{x_o}\right) + \frac{c_o}{3\pi} \cdot \frac{9\pi^2 D}{x_o^2} \cdot e^{-\frac{9\pi^2 D t}{x_o^2}} \cdot \sin\left(3\pi \frac{x}{x_o}\right) - \ldots.$$

oder:

$$\frac{1}{2}\frac{\partial c}{\partial t} = + D \frac{c_o}{x_o} \left[\frac{\pi}{x_o} \cdot e^{-\frac{\pi^2 D t}{x_o^2}} \cdot \sin\left(\pi \frac{x}{x_o}\right) - \frac{2\pi}{x_o} \cdot e^{-\frac{4\pi^2 D t}{x_o^2}} \cdot \sin\left(2\pi \frac{x}{x_o}\right) \right.$$

$$\left. + \frac{3\pi}{x_o} \cdot e^{-\frac{9\pi^2 D t}{x_o^2}} \cdot \sin\left(3\pi \frac{x}{x_o}\right) - \ldots\ldots\ldots \right]$$

Gleichung II und III ergeben aber:

$$\frac{1}{2}\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

bzw.:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$$

2. Fick'sches Gesetz

b.) Grenzbedingungen:

Es zeigt sich, dass die Gleichung (5) den oben angegebenen Grenzbedingungen gehorcht

1.) $c = o$ für $x = o$ und $t > o$

Für $x = 0$ wird die Sinusfunktion jeweils 0, denn $\sin 0 = 0$. Das erste Glied $\frac{c_o x}{2x_o}$ wird ebenfalls 0, also $\underline{c = 0}$.

2.) Für $x = x_o$ nimmt die Sinusfunktion jeweils die Werte $\sin \pi$, $\sin 2\pi$, $\sin 3\pi$ usw. an, die sämtlich o sind. Also:

$$\frac{c}{2} = \frac{c_o x}{2x_o} \quad \text{, da aber } x = x_o \text{ ist, ergibt sich:}$$

$$\underline{c = c_o} .$$

3.) $c = o$ für $o < x < x_o$ und $t = o$.

Allgemeine Prüfung schwierig. Aber es lässt sich mit Zahlenwerten leicht zeigen, dass die Gleichung auch hier gültig ist.

Z.B.: $\frac{x}{x_o} = \frac{1}{2}$; also in der Mitte für $t = o$ $c = o$ wird.

$$\frac{c}{2} = \frac{c_o \cdot 1}{2.2} - \frac{c_o}{\pi}\left[\sin\frac{\pi}{2} - \frac{1}{2}\cdot\sin\frac{2\pi}{2} + \frac{1}{3}\sin\frac{3\pi}{2} - \frac{1}{4}\sin\frac{4\pi}{2} + \ldots\ldots\right]$$

$$\frac{c}{2} = \frac{c_o}{4} - \frac{c_o}{\pi}\left[1 \quad - \frac{1}{3} \quad + \frac{1}{5} \quad - \frac{1}{7} \quad + \ldots\ldots\right]$$

Es ist aber: $1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \ldots\ldots = \frac{\pi}{4}$

$$\frac{c}{2} = \frac{c_o}{4} - \frac{c_o}{\pi}\left[\frac{\pi}{4}\right] = o$$

IX. Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den gemessenen Durchbruchszeiten

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D eines Kunststoffes ist es erforderlich, die Durchbruchszeit t_o für mindestens zwei Schichtdicken zu bestimmen.

Für die Durchschlagszeit wurde abgeleitet (siehe Seite 12)

$$(17) \quad t_o = \frac{n_o}{D.F.c_o} \cdot x_o + \frac{2}{\pi^2.D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_o^2$$

Dividiert man diese Gleichung durch x_o, so erhält man:

$$(18) \quad \frac{t_o}{x_o} = \frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_o + \frac{n_o}{D.F.c_o}$$

Diese Form stellt die Gleichung einer Geraden dar, bei der

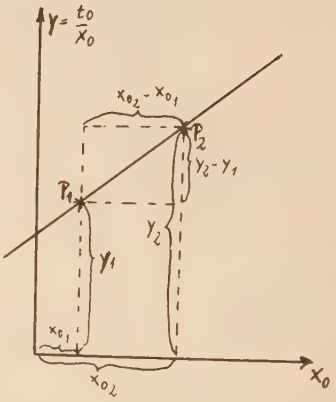
$\frac{t_o}{x_o} = y$ und $y = f(x_o)$ ist.

Im Falle, dass $x_o = o$ wird, ergibt sich:

$$y_{x_o = o} = \frac{n_o}{D.F.c_o} = \underline{\text{Ordinatenabschnitt}}$$

Betrachtet man nun die Gerade, auf der Punkt P_1 und P_2 liegt, so ergibt sich für den Anstieg m (Skizze 5)

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_{o_2} - x_{o_1}}$$



Skizze 5

Für y_1 bzw. y_2 ergibt sich aus Gleichung (18):

$$y_1 = \frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_{o_1} + \frac{n_o}{D.F.c_o}$$

$$y_2 = \frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_{o_2} + \frac{n_o}{D.F.c_o}$$

Hieraus erhält man durch Subtrahieren:

$$y_2 - y_1 = \left[\frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_{o_2} + \frac{n_o}{D.F.c_o}\right] - \left[\frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_{o_1} + \frac{n_o}{D.F.c_o}\right]$$

$$= \frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_{o_2} + \frac{n_o}{D.F.c_o} - \frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) x_{o_1} - \frac{n_o}{D.F.c_o}$$

$$= \frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) - (x_{o_2} - x_{o_1})$$

oder

$$\frac{2}{\pi^2 D}\left(\frac{\pi^2}{12} - R\right) = \boxed{\frac{y_2 - y_1}{x_{o_2} - x_{o_1}} = \frac{1}{D} \cdot \left(\frac{1}{6} - \frac{2R}{\pi^2}\right) = m} \qquad (19)$$

Den Wert für m kann man einer graphischen Darstellung, bei der man die auf 1 mm reduzierten Durchbruchszeiten $\frac{t_o}{x_o}$ in Abhängigkeit der Schichtdicke x_o aufgetragen hat, wie soeben ausgeführt, leicht entnehmen.

Die bei unseren Messungen erhaltenen Durchbruchszeiten sind in dieser Form auf Seite 24 - 27 (graph. Darstellungen 4 - 7) angegeben. Hieraus werden auch die für die Berechnung von D benutzten m-Werte entnommen.

Durch Umformen und Einsetzen der Reihe R (siehe Seite 28) erhält man die folgende Gleichung (20):

$$(20)\quad D + \frac{2}{\pi^2 . m} \cdot e^{-\pi^2 \cdot D \frac{t_o}{x_o^2}} - \frac{2}{4\pi^2 m} \cdot e^{-4\pi^2 \cdot D \frac{t_o}{x_o^2}} = \frac{1}{6m}$$

Da in dieser Gleichung der Diffusionskoeffizient D auch als Exponent auftritt, ist eine direkte Ausrechnung des Wertes von D nicht ohne weiteres möglich. Durch Probieren lässt sich jedoch dieser Wert, der die Gleichung (20) erfüllt, ermitteln. In vielen Fällen ist D von der Grössenordnung ungefähr $\frac{1}{9m}$.

Beispiel

Es sei hier die Berechnung des Diffusionskoeffizienten der Niederdruckpolyäthylenfolie V_{56} angeführt:

$t_o[\text{min}]$	x_o [mm]	$\frac{t_o}{x_o^2}\left[\frac{\text{min}}{\text{mm}^2}\right]$	$m\left[\frac{\text{min}}{\text{mm}^2}\right]$
1220	0,50	4880	4440

Wenn ein eingesetzter D-Wert die Gleichung (20) erfüllt, so muss das Ergebnis gleich $\frac{1}{6m}$ sein.

$$\frac{1}{6m} = \frac{1}{6.4440} = 3{,}75.10^{-5} \quad \text{für die } V_{56}\text{ - Folie.}$$

1.) Für D eingesetzter Wert: 3.10^{-5}

$$3.10^{-5} + \frac{2}{9{,}85.4440} \cdot e^{-9{,}85.3.10^{-5}.4880} - \frac{2}{4.9{,}85.4440} \cdot e^{-4.9{,}85.3.10^{-5}.4880} = \frac{1}{6m}$$

$$3.10^{-5} + 4,57.10^{-5} \cdot e^{-0,481.10^{5}.3.10^{-5}} - 1,14.10^{-5} \cdot e^{-1,92.10^{5}.3.10^{-5}} = \frac{1}{6m}$$

$$3.10^{-5} + 4,57.10^{-5}.0,236 - 1,14.10^{-5}.0,00318 = \frac{1}{6m}$$

$$3.10^{-5} + 1,0785.10^{-5} - 0,0036.10^{-5} = \frac{1}{6m}$$

$4,075.10^{-5}$ für $\frac{1}{6m}$ ist zu gross .

2.) Für D eingesetzter Wert: $2,1.10^{-5}$

$$2,1.10^{-5}+4,57.10^{-5}. e^{-0,481.10^{5}.2,1.10^{-5}} - 1,14.10^{-5}. e^{-1,92.10^{5}.2,1.10^{-5}} = \frac{1}{6m}$$

$$2,1.10^{-5}+4,57.10^{-5}.0,3642-1,14.10^{-5}.0,0174 = \frac{1}{6m}$$

$$2,1.10^{-5}+1,664.10^{-5}-0,020.10^{-5} = \frac{1}{6m}$$

$3,744.10^{-5}$ für $\frac{1}{6m}$ ist zu klein .

3.) Für D eingesetzter Wert: $2,12.10^{-5}$

$$2,12.10^{-5}+4,57.10^{-5}.e^{-0,481.10^{5}.2,12.10^{-5}} - 1,14.10^{-5} \cdot e^{-1,92.10^{5}.2,12.10^{-5}} = \frac{1}{6m}$$

$$2,12.10^{-5}+4,57.10^{-5}.0,3606-1,14.10^{-5}.0,017 = \frac{1}{6m}$$

$$2,12.10^{-5}+1,648.10^{-5}-0,019.10^{-5} = \frac{1}{6m}$$

$3,749.10^{-5}$ für $\frac{1}{6m}$ ist richtig.

Die Gleichung (20) ist somit erfüllt.

$$D = 2,12.10^{-5} \ \frac{mm^2}{min}$$

LITERATURVERZEICHNIS

1.)	R.M. Barrer,	Trans. Faraday Soc.	35,	628	(1939)
2.)	R.M. Barrer,	Trans. Faraday Soc.	35,	644	(1939)
3.)	R.M. Barrer,	Proc.physic.Soc.(London)	58,	321	(1946)
4.)	H. Daynes,	Proc. Roy. Soc. (London)	A 97,	286	(1920)
5.)	W. Knappe,	Z. angew. Physik	6,	97	(1954)
6.)	W. Luck,	Diffusion in Polyamidfasern Melliands Textilber.	36,	927,1267	(1955)
7.)	F.J. Norton,	J. appl. Physics	28,	34	(1957)
8.)	H.A. Stuart,	Physik der Hochpolymeren Band II (Berlin,Göttingen, Heidelberg 1955) Artikel W.Jost, S. 253			
9.)	E. Manegold,	Kolloid - Z.	61,	140	(1932)
10.)	E. Manegold,	Kolloid - Z.	82,	269	(1938)
11.)	W.L.H. Moll,	Kolloid - Z.	167,	55	(1959)
12.)	K.H. Meyer,	Hochpolymere Chemie Bd. II (Leipzig 1940) S. 577 ff.			
13.)	T. Graham,	Philos. Mag.	32,	401	(1866)
14.)	W. Vollmer,	Chemie-Ing.-Techn.	26,	90	(1954)
15.)	H. Schaschek,	Chemie-Ing.-Techn.	28,	698	(1956)
16.)	A.H. Landrock,	B.E. Proctor, Mod.Packaging	25,	131	(1952)
17.)	D.W. Davis,	Paper Trade J.	123,	33	(1946)
18.)	A.T. Zumbito,	Food Ind.	21,	56	(1949)
19.)	J. Hanousek u. L. Herynk,	Obaly	2,	38	(1957)
20.)	D.W. Brubaker u. K. Kammermeier,	Ind. Engng. Chem.	45,	1148	(1953)
21.)	D.W. Brubaker u. K. Kammermeier,	Ind. Engng. Chem.	44,	1465	(1952)
22.)	D.W. Brubaker u. K. Kammermeier,	Ind. Engng. Chem.	46,	733	(1954)
23.)	W. Heilman, V. Tammela, J.A. Meyer, V. Stannett u. M. Scwarc,	Ind. Engng. Chem.	48,	821	(1956)
24.)	C. Rogers, J.A. Meyer, V. Stannett u. M. Scwarc,	Tappi	39,	737	(1956)
25.)	F.H. Müller,	Kolloid - Z.	100,	355	(1942)
26.)	F.A. Paine,	Packaging Res. Report Nr. 1 (PATRA)		April	1947
27.)	N. Buchner,	Kunststoffe	49,	401	(1959)

28.) A.E. Korvezee u. E.A. Moll, J. Polymer Sci. 2, 371 (1947)

29.) F.A. Long u. D.J. Thompson, J. Polymer Sci. 15, 413 (1955)

30.) F.H. Müller u. E. Hellmuth, Kolloid - Z. 144, 125 (1955)

31.) I.F.H. Custers, J. Polymer Sci. 2, 301 (1947)

32.) R. Riemschneider, Angew. Chem. A 59, 250 (1947)

33.) R. Riemschneider, Pharmazie,Erg.Bd. 1 (1949) S. 694-695

34.) R. Riemschneider, Z. angew. Entomol. 31, 431 (1949)

35.) R. Fürth, Physik - Z. 26, 718 (1925)

36.) R. Fürth, Kolloid - Z. 41, 300 (1927)

37.) R. Fürth, J. Sci. Instrumente 22, 61 (1945)

38.) R. Fürth u. R. Zuber, Z. Physik 91, 609 (1934)

39.) O. Lamm, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV 10, Nr.6 (1937)

40.) O. Wiener, Ann. Phys. Chem. N.F. 49, 105 (1893)

41.) R. Riemschneider, Advances in Pest Contr. Research 2, 307-350(1958)

42.) W.M.H. Schulze, Kunststoff-Techn. 10, 249 (1940)

43.) H. Stäger u. W. Siegfried, Kunststoff-Techn. 10, 193 (1940)

44.) A. Fick, Pogg. Ann. 94, 59 (1855)

45.) S. Wroblewski, Wied. Ann. Phys. 8, 29 (1879)

46.) W. Jost, Diffusion Verlag von Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt 1957

47.) M. de Buccard, Rev. gén. Matières plast. 15, 93 (1939)

48.) O.Proske u. H. Blumenthal, Analyse der Metalle I. Bd.-Schiedsverfahren (Berlin,Göttingen, Heidelberg 1949) S. 158

49.) K. Höppner, Dtsch. Zuckerind. 61, 361 (1936)

50.) H. Mohler u. J. Hartnagel, Helv. chem. Acta 24, 564 (1941)

51.) W. Steinkopf, J. Herold u. J. Stöhr, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1007 (1920)

52.) V.L. Simril, Mod. Plastics 27, Nr.10 (1954) S.97-102 u. S.150-158

53.) P.W. Morgan, Ind. Engng. Chem. 45, 2296 (1953)

54.) C.E. Rogers, J.A. Meyer, V. Stannett u. M. Scwarc , Plastics Progress 45-58 (London 1957)

55.) H.A. Bent, J. Polymer Sci. 24, 385 (1957)

56.) S.W. Lasoski JR., u.W.H. Cobbs JR., J. Polymer Sci. 36, 21-33 (1959)

57.) S.D. Gehmann, P.J. Jones, C.S. Wilkinson JR. u. D.E. Woodford, Ind. Engng. Chem. 42, 475 (1950)

58.) V.L. Simril u. A. Hershberger, Mod. Plastics 27, Nr. 11 S. 95 (1950)

59.) R. M. Barrer, Diffusion in and through solids (Cambridge 1941) S. 403

60.) I. Soboler, J.A. Meyer V. Stannett u. M. Scwarc, J. Polymer Sci. 17, 417 (1955)

61.) R.M. Barrer u. G. Skirrow, J. Polymer Sci. 3, 564 (1948)

62.) R.M. Barrer, Kolloid - Z. 120, 177 (1952)

63.) F.A. Long u. L.J. Thompson, J. Polymer Sci. 14, 321 (1954)

64.) J.A. Meyer, C. Rogers, V. Stannett u. M. Scwarc, Tappi 40, 142 (1957)

65.) N. Riehl, Kolloid - Z. 106, 201 (1944)

66.) S. Furuya, J. Polymer Sci. 17, 145 (1955)

67.) G. Natta, Angew. Chem. 68, 393 (1956)

68.) C.S. Fuller u. W.O. Baker, J. Chem. Ed. 20, 3 (1943)

69.) K.H. Meyer, Natural and Synthetic High Polymers, New York 1942

70.) S.A. Reitlinger, Uspechi Chimiji 20, 213 (1951)

71.) Saechtling - Zebrowski, Kunststoff-Taschenbuch Carl Hauser Verlag, München 1959

L e b e n s l a u f

Ich, Wolfgang Schneider, wurde am 18. November 1928 als Sohn des Bäckermeisters Martin Schneider und seiner Ehefrau Paula geb. Wohlrab in Plauen/Vogtl. geboren.

Von Ostern 1935 bis Ostern 1941 besuchte ich die Volksschule in Oelsnitz/Vogtl. Ab Ostern 1941 war ich Schüler der Wirtschaftsoberschule in Plauen, die ich durch die kriegsbedingte Schliessung der Schulen Mitte des Jahres 1944 verlassen musste. Hierauf wurde ich kurze Zeit zur Arbeit in der Rüstungsindustrie verpflichtet und Ende 1944 zum Arbeits- und dann zum Militärdienst eingezogen. Am 1.10. 1945 trat ich in die 10. Klasse der Oberschule in Oelsnitz ein, die ich am 25.7.1948 mit dem Reifezeugnis verliess. Von 1948 bis 1950 absolvierte ich eine Lehre als Chemielaborant, die ich mit der Prüfung vor der Industrie- und Handelskammer beendete. Am 11.4.51 imatrikulierte ich mich für das Fachgebiet Chemie an der Freien Universität Berlin. Hier legte ich am 12.5.54 die Diplom-Vorprüfung und am 5.8.57 die Diplom-Prüfung ab.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Prof. Dr.:

Jahr, Lassen, Lautsch, Lorenz, Richter, Riemschneider, Schenk, Schmidt, Stranski und Ueberreiter.